

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
(SCIENCES PHYSIQUES)

PAR

D. SÉFÉRIAN

Ingénieur Civil des Mines

Professeur-adjoint à l'École Supérieure de Soudure Autogène

Chef des Laboratoires de Physique et de Métallurgie
à l'Institut de Soudure Autogène

1^{re} THÈSE

Etude de la formation des nitrures de fer
par fusion et du système fer-azote.

2^e THÈSE

Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 11 AVRIL 1935 devant la Commission d'Examen

MM. FABRY

Président

GUICHARD

PAUTHENIER

} Examinateurs

INSTITUT DE SOUDURE AUTOGENE
32, BOULEVARD DE LA CHAPELLE
PARIS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550423_0041

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
(SCIENCES PHYSIQUES)

PAR

D. SÉFÉRIAN

Ingénieur Civil des Mines

Professeur-adjoint à l'École Supérieure de Soudure Autogène

Chef des Laboratoires de Physique et de Métallurgie

à l'Institut de Soudure Autogène

1^{re} THÈSE

Etude de la formation des nitrures de fer
par fusion et du système fer-azote.

2^e THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le avril 1935 devant la Commission d'Examen

MM. FABRY

GUICHARD

PAUTHENIER

Président

} Examinateurs

INSTITUT DE SOUDURE AUTOGENE

32, BOULEVARD DE LA CHAPELLE

PARIS

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire M. MOLLIARD.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

<i>Professeurs honoraires</i>	H. LE CHATELIER.	LÉON BRILLOUIN.	AUGER.
	H. LEBESGUE.	GOURSAT.	BLAISE.
	A. FERNBACH.	WALLERANT.	DANGEARD.
	A. LEDUC.	GUILLET.	JANET.
	Emile PICARD.	PÉCHARD.	LESPIEAU.
	Rémy PERRIER.	FREUNDLER.	MARCHIS.
			MOUTON.

PROFESSEURS

G. BERTRAND	T Chimie biologique.	A. DEBIERNE	T Radioactivité.
M. CAULLERY	T Zoologie (Evolution des êtres organisés).	A. DUFOUR	T Physique (P. C. B.).
G. URBAIN	T Chimie générale.	L. DUNOYER	Optique appliquée.
Emile BOREL.....	T Calcul des probabilités et Physique mathématique.	A. GUILLIERMOND.	T Botanique (P. C. B.).
Jean PERRIN	T Chimie physique.	M. JAVILLIER	Chimie biologique.
H. ABRAHAM	T Physique.	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
E. CARTAN	T Géométrie supérieure.	ROBERT-LÉVY	Zoologie.
M. MOLLIARD	T Physiologie végétale.	F. PICARD	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
L. LAPICQUE	T Physiologie générale.	Henri VILLAT ...	T Mécanique des fluides et applications.
E. VESSIOT	T Mécanique analytique et mécanique céleste.	Ch. JACOB	T Géologie.
A. COTTON	T Recherches physiques.	P. PASCAL	T Chimie minérale.
J. DRACH	T Analyse supérieure et algèbre supérieure.	M. FRÉCHET	T Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
Charles FABRY...	T Enseignement de Physique.	E. ESCLANGON ...	T Astronomie.
Charles PÉREZ...	T Zoologie.	M ^{me} RAMART-LUCAS	T Chimie organique.
Léon BERTRAND..	T Géologie structurale et géologie appliquée.	H. BÉGHIN	T Mécanique physique et expérimentale.
P. PORTIER	T Physiologie comparée.	FOCH	Mécanique expérimentale des fluides.
E. RABAUD	T Biologie expérimentale.	PAUTHENIER	Physique (P. C. B.).
M. GUICHARD	Chimie minérale.	DE BROGLIE	T Théories physiques.
Paul MONTEL	T Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	CHRÉTIEN	Optique appliquée.
P. WINTREBERT...	T Anatomie et histologie comparées.	P. JOB	Chimie générale.
L. BLARINGHEM...	T Botanique.	LABROUSTE	Physique du Globe.
O. DUBOSCQ	T Biologie maritime.	PRENANT	Zoologie.
G. JULIA	T Application de l'analyse à la Géométrie.	VILLEY	Mécanique physique et expérimentale.
C. MAUGUIN	T Minéralogie.	BOHN	Zoologie (P. C. B.).
A. MICHEL-LÉVY..	Pétrographie.	COMBES	Botanique.
H. BÉNARD	T Mécanique expérimentale des fluides	GARNIER	Calcul différentiel.
A. DENJOY	T Calcul différentiel et calcul intégral.	PÉRÈS	Mécanique des fluides.
L. LUTAUD	T Géographie physique et géologie dynamique.	HACKSPILL	Chimie (P. C. B.).
Eugène BLOCH ..	T Physique théorique et physique céleste.	LAUCIER	Physiologie générale.
G. BRUHAT	Physique.	TOUSSAINT	Technique Aéronautique.
E. DARMOIS	Physique.	M. CURIE	Physique (P. C. B.).
		G. RIBAUD	T Hautes températures.
		CHAZY	T Mécanique rationnelle.
		GAULT	Chimie (P. C. B.).
		CROZE	Physique.
		DUPONT	T Théories chimiques.
		LANQUINE	Géologie.
		VALIRON	Mathématiques générales.

Secrétaire A. PACAUD.
Secrétaire honoraire D. TOMBECK



A MES PARENTS

LIBRARY
UNIVERSITY OF
TORONTO
1951

A Monsieur R. GRANJON
Directeur de l'Institut de Soudure Autogène

Aux Professeurs

Albert PORTEVIN
Président du Comité d'Enseignement de l'Ecole Supérieure
de Soudure Autogène

Pierre CHEVENARD
Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de
Saint-Etienne

Hommage de profonde gratitude.

**Étude de la formation
des nitrures de fer par fusion
et du système fer-azote**

INTRODUCTION

Les nitrures de fer prennent naissance soit dans la phase solide du fer, en chauffant celui-ci en présence de l'ammoniaque (500 à 600° C) (*), soit par fusion du fer dans une atmosphère renfermant de l'azote.

La formation de nitrures par l'ammoniaque, connue sous le nom de « procédé de nitration », est utilisée industriellement depuis quelques années pour l'obtention des surfaces de très grande dureté (**). Ce procédé a donné lieu à de nombreux et importants travaux principalement ceux de A. FRY (1.) (3), qui a indiqué les conditions de nitration et a tracé le premier diagramme fer-azote; ceux de G. HAGG (4), de LEHRER (5), EISENHUTT et KAUPP (6) qui ont étudié la structure des nitrures et ont précisé et complété le diagramme fer-azote. Tous ces travaux conduisent à considérer deux nitrures : le premier Fe_4N (5,88 % N_2), donnant un premier eutectoïde (Fe- Fe_4N) ou eutectoïde I; le deuxième nitrure Fe_2N (11,10 % N_2) donnant un deuxième eutectoïde II.

Les conditions de formation des nitrures par fusion du fer sont moins bien connues; cependant leur influence néfaste sur les assemblages réalisés par fusion de l'acier à l'arc (fragilité), a été constatée il y a plus de dix ans par J. OWENS, J. RAMAGE et J. WATTS 1921 (7).

Certains auteurs attribuent la nitration de l'acier à celle des éléments qui l'accompagnent et y entrent en solution (Mn, Si, Ni, Cr...); pour ces auteurs, la formation des nitrures de fer est peu probable (8). Pour d'autres, l'azote est absorbé par le fer à l'état de cyanure (9).

Comparativement à d'autres métaux Mn, Cr, Ti, Al... le fer absorbe très peu l'azote et dans des conditions particulières; par

(*) L'azote se fixe aussi dans le fer à l'état solide, lors de sa cémentation en présence de nitrate de soude (1) ou de cyanure de potassium (2). (Voir aussi micrographie fig. 5).

(**) Avec certains aciers spéciaux au Cr-Al ou au Cr-Mo-Al, dits aciers de nitration, la dureté superficielle peut être très grande. Voici la composition d'un acier type pour nitration : C = 0,40 o/o Cr = 1,70 o/o Mo = 0,20 o/o Al = 1,10 o/o, après nitration à 500° C pendant 80 heures $\Delta = 1150$ Vickers.

exemple le simple chauffage et même la fusion du fer dans l'azote n'amène pas la formation d'une quantité appréciable de nitrures. Il nous a donc paru intéressant de fixer en premier lieu les conditions de formation des nitrures. Le fer a été fondu soit par le chalumeau oxy-acétylénique, soit à l'arc électrique, dans des milieux gazeux différents : azote pur, air, ammoniacque, mélanges en proportions variées d'hydrogène et d'azote.

Cette étude, objet de la première partie de ce travail, a permis de préciser la quantité d'azote absorbée dans ces différentes conditions de fusion. Nous avons été amenés à constater, ce qui vérifie d'ailleurs les résultats connus jusqu'ici, que c'est par fusion à l'arc que l'azote se fixe principalement; sa teneur peut atteindre 0,15 à 0,20 %, suivant les conditions d'excitation du gaz. Le composé formé dans ces conditions est le nitrure Fe_4N .

Pour déterminer l'état physique de l'azote lors de la formation de ce nitrure, nous avons été amenés à exciter le gaz entre deux électrodes de tungstène. L'étude spectrographique de la « flamme d'azote » ainsi obtenue a mis en évidence l'existence de **l'azote atomique** (deuxième partie).

Le fer fondu dans une telle flamme renferme une grande quantité de nitrures.

La relation existant entre le degré d'excitation du gaz et la teneur en azote du fer fondu nous a amenés à conclure que seul l'azote à l'état atomique se combine au fer pour donner le nitrure Fe_4N .

Dans une troisième partie, nous avons étudié quelques propriétés physico-chimiques du nitrure Fe_4N . En particulier l'étude dilatométrique nous a conduit à modifier le diagramme fer-azote dans les régions à faible teneur en azote.

Nous avons précisé également l'influence de l'azote sur les traitements thermiques du fer et les conséquences de ceux-ci dans les assemblages réalisés par fusion renfermant des nitrures.

★ ★

Ces recherches ont été poursuivies dans les laboratoires de l'Institut de Soudure Autogène sous la direction de M. Ch. FABRY pour la partie physique et de M. A. PORTEVIN pour la partie métallurgique.

Nous sommes heureux d'exprimer ici notre profonde reconnaissance à M. R. GRANJON, Directeur de cet Institut, pour l'aide matérielle mise à notre disposition, ainsi que pour ses encouragements et ses conseils qui ont permis de mener à bien cette étude.

Nous prions M. Ch. FABRY, membre de l'Institut, qui nous a guidés de ses précieux conseils et qui a présenté à l'Académie des Sciences les principaux résultats de ce travail, de bien vouloir accepter notre respectueuse gratitude.

Nous tenons à exprimer nos plus sincères remerciements et notre reconnaissance à M. A. PORTEVIN qui a donné les directives et a suivi de près ces recherches, à M. P. CHEVENARD dont le dilatomètre différentiel et le thermomagnétomètre ont permis d'élucider quelques points délicats de cette étude.

Nous remercions très vivement M. J. BAILLAUD, astronome à l'Observatoire de Paris, M. M. GUICHARD, Professeur à la Sorbonne et le Colonel N. T. BELAIEW, métallographe, qui ont porté un intérêt tout particulier aux différentes parties de cette thèse.

Nous remercions également M. L. BLOCH, du Laboratoire d'Enseignement de Physique à la Sorbonne, M. D. CHALONGE, aide-astronome à l'Observatoire de Paris, et M. E. DUREUIL de l'Institut d'Optique, qui ont bien voulu nous guider au début des recherches spectrales.

Nous exprimons enfin nos remerciements aux collègues des différents services de l'Institut de Soudure Autogène, dont nous avons eu si souvent l'occasion d'apprécier l'amicale collaboration.

HISTORIQUE

La présence d'une structure « aciculaire » dans le fer fondu semble avoir été signalée pour la première fois par M. B. STRAUSS (10) dès 1911. Plus tard, S. MILLER (11) attribue cette structure à la présence de la cémentite (Fe_3C), tandis que JEFFRIES l'attribue à la martensite.

RUDER (I) (12), COMSTOCK (13), WEBER (14), et H. MUNTER (15) par fusion du fer dans différentes atmosphères gazeuses, arrivent à conclure que cette structure particulière ne se forme qu'en présence de l'azote.

RAWDON, GROESBECK et JORDAN (16) précisent par des analyses chimiques la teneur en azote des assemblages obtenus par fusion à l'arc ($\text{N}_2 = 0,10$ à $0,15 \%$) et définissent cette structure comme des cristaux aplatis de $0,5$ à 1μ d'épaisseur et 5μ de longueur. Ils constatent la disparition de ces feuillets par chauffage de l'échantillon au-dessus du point de transformation A_3 du fer (910°C); RUDER (II) (17) observe cette disparition par chauffage prolongé dans le vide vers 1.200°C .

J. OWENS, J. M. RAMAGE et J. A. WATTS (7) étudient l'influence des nitrures sur les propriétés mécaniques des assemblages. Ils constatent l'augmentation de la fragilité du métal fondu avec la teneur en azote.

R. HENSEL et E. LARSEN (18) attribuent à l'azote la fragilité des métaux fondus.

J. PATTERSON (19), puis H. W. GILLET (20), plus récemment E. PIWOWARSKY et W. KLEINEFENN (21) étudient l'influence simultanée de l'oxygène et de l'azote sur les propriétés mécaniques des assemblages d'aciers par fusion à l'arc. PATTERSON (*) conclut que l'oxygène même pour des teneurs élevées ($0,25$ à $0,50 \%$) a peu d'influence sur les propriétés mécaniques, tandis que l'azote agit dès que sa teneur atteint $0,05 \%$. PIWOWARSKY et

(*)

	N_2	O_2
Fusion au chalumeau oxy-acétylénique.....	0,020 %	0,054 %
Fusion à l'arc électrique.....	0,125 %	0,210 %

KLEINEFENN mettent en évidence le rôle des traitements thermiques par un recuit au-dessus de A_3 ou par revenu à 600°C .

L'existence des nitrures ayant été mise en doute par P. ALEXANDER (22), L. W. SCHUSTER (I) (23) reprend des essais systématiques de fusion du fer dans différents milieux gazeux et constate la formation des aiguilles caractéristiques du nitrure Fe_4N en présence de l'azote et de ses composés.

A. FRY (II) (24) étudie l'influence du manganèse sur la teneur en azote de l'acier fondu. La teneur en nitrure de fer diminue quand la teneur en manganèse augmente (0,130 % de N_2 pour $\text{Mn} = 0,05$ % à 0,094 % de N_2 pour $\text{Mn} = 1,62$ %).

L. W. SCHUSTER (II) (25), dans un travail récent, détermine l'influence des principaux éléments de l'acier sur la formation du nitrure Fe_4N , par l'ammoniaque et par fusion à l'arc. Tous les éléments de l'acier (C, Mn, Si, Ni, Cr) agissent à des degrés divers pour diminuer l'absorption de l'azote par le fer; les corps les plus actifs à ce point de vue sont le manganèse et le chrome.

Le phosphore et le soufre, même à des teneurs très élevées, (0,10 à 0,11 %) ne paraissent pas agir sur la formation des nitrures de fer.

R. HENSEL et E. LARSEN (II) (26) étudient l'influence de la longueur de l'arc, de la nature du courant sur la teneur en azote des échantillons de fer fondu. La tension de l'arc variant de 13 à 30 volts, la teneur en azote augmente de 0,114 à 0,135 %. Le courant alternatif favorise plus que le courant continu l'absorption de l'azote, mais les essais ne semblent pas très concluants (I alt. = 220 amp. $\text{N}_2 = 0,139$; I cont. = 180 amp. $\text{N}_2 = 0,126$).

Enfin, signalons l'étude de l'influence de l'intensité du champ magnétique sur l'absorption de l'azote de R. HENSEL et A. MADDOX (27) qui concluent à l'augmentation de l'azote jusqu'à un maximum suivant la nature du champ (champ alternatif ou continu) et suivant son intensité (maximum $\text{N}_2 = 0,151$ % pour $H = 2.400$ amp/tour).

De l'ensemble de ces travaux, il ressort qu'on peut accepter comme acquis :

1° Que la fusion à l'arc du fer, dans une atmosphère renfermant de l'azote, provoque la formation du nitrure de fer Fe_4N et des nitrures complexes par combinaison de l'azote avec les divers éléments de l'acier ;

2° Ce nitrure se présente en cristaux minces donnant à

l'ensemble de la surface observée l'aspect d'une structure « aciculaire » ;

3° La nature du courant, les caractéristiques de l'arc, l'atmosphère environnant le métal fondu, influent sur la teneur de l'azote absorbée ;

4° Les traitements thermiques modifient l'état structural du métal nitruré ; modifications prévues par le diagramme fer-azote ;

5° Les propriétés mécaniques du fer nitruré par fusion varient avec la teneur en azote et l'état physico-chimique des nitrures.

Un groupe de propriétés : résistance à la traction R_t , limite élastique E , dureté Δ , augmente avec la teneur en azote ; par contre, l'allongement A %, la striction Σ et surtout la résilience ρ diminuent considérablement.

6° L'influence de l'azote sur les propriétés mécaniques prédomine celle de l'oxygène. S'il est possible d'admettre jusqu'à 0,25 % d'oxygène dans les assemblages soudés, on ne peut dépasser la teneur de 0,05 % d'azote sans compromettre la résilience du métal.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

ETUDE EXPERIMENTALE DES CONDITIONS DE FORMATION DES NITRURES DE FER PAR FUSION

L'exposé rapide qui vient d'être fait des travaux relatifs aux nitrures formés par fusion, permet de fixer *a priori* les principaux facteurs intervenant pour l'absorption de l'azote par le fer :

1° Procédés de fusion;

2° Nature du milieu extérieur;

3° Nature et importance des éléments accompagnant le fer sous forme d'alliage ou à l'état libre dans l'enrobage, lesquels agiront pendant la fusion ou la cristallisation.

Le rôle d'un certain nombre de ces facteurs a été étudié et précisé par plusieurs auteurs. Les études ayant donné des résultats concordants ont été considérées comme définitivement acquises. Cependant, nous avons repris l'étude de l'influence du milieu extérieur, en précisant mieux les résultats. Les recherches précédentes se proposaient de démontrer l'impossibilité de la formation des feuilletés de nitrures, en l'absence d'azote, résultat qui a conduit leurs auteurs à attribuer à ce gaz la structure « aciculaire » des fers et aciers fondus. Malheureusement, peu de résultats d'analyses relatifs à ces échantillons ont été publiés. Le dosage systématique des échantillons nitrurés dans les diverses conditions de fusion nous a permis d'envisager l'hypothèse de l'action de *l'azote atomique* pour la formation de ces nitrures.

Cette hypothèse s'est trouvée confirmée par l'étude spectrographique de l'arc au tungstène (Deuxième partie).

Composition chimique du fer utilisé dans ces études

Afin d'éviter l'influence des éléments qui accompagnent l'acier sur la formation des nitrures, notre choix s'est porté sur le fer Armco, de préférence au fer électrolytique, qui présente quelques inconvénients pendant la fusion : bouillonnement, rochage. Le fer Armco possède un certain nombre de qualités utiles pour nos recherches : teneur faible ou nulle en éléments (Mn, Si) et impuretés (S et P), fusion calme par la flamme oxy-acétylénique et par l'arc, production industrielle régulière et sûre.

Les compositions chimiques des fils et des plaques utilisés dans nos essais, tirés de lingots de coulées différentes, ont fourni des valeurs comprises entre les limites suivantes :

C : 0,020 à 0,035 %.

Mn : 0,016 à 0,080 %.

Si : néant.

P : 0,003 à 0,010 %.

S : 0,010 à 0,021 %.

N₂ : 0,006 à 0,008 %.

METHODES DE DETERMINATION DES NITRURES

1° ANALYSE CHIMIQUE.

La méthode utilisée pour le dosage de l'azote de nos échantillons est la méthode par dissolution de WUST et DUHR, modifiée par B. GETZOV.

Dans un exposé détaillé sur « les méthodes de dosage de l'azote dans les aciers » (Chapitre II), nous donnons la description et la justification de la méthode adoptée pour nos analyses.

2° ETUDE MICROGRAPHIQUE.

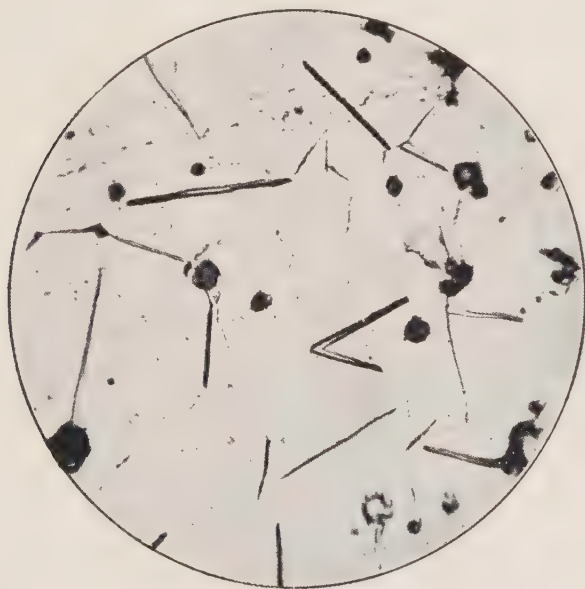
Dès le début de notre étude, les observations micrographiques des échantillons nitrurés par fusion se sont trouvées en désaccord avec le diagramme fer-azote, pour la région qui nous intéresse ($N_2 \leq 0,40$ %), ce qui a justifié la nouvelle étude de ce diagramme (voir Troisième partie).

Dans les échantillons nitrurés par fusion à l'arc, les teneurs



$\times 600$

FIG. 1. — Echantillon de fer Armco ($\text{C}=0,02\%$) fondu à l'arc électrique
Structure « aciculaire » due à la présence de cristaux aplatis de Fe_4N
($\text{N}_2=0,10\%$).



$\times 1.000$

FIG. 2. — Cristaux tabulaires de $\text{Fe}_4\text{N}\alpha$, ayant 15 à 20 μ de longueur
($\text{N}_2=0,12\%$)

maxima en azote varient de 0,15 à 0,20 %; pour ces teneurs, le microscope révèle deux constituants :

- a) le nitrure de fer (Fe_4N);
- b) l'eutectoïde (sol. α - Fe_4N).

Le diagramme fer-azote de FRX, qui indique pour la limite de solubilité à la température eutectoïde (apparition de l'eutectoïde $\text{Fe}\alpha$ - Fe_4N), la concentration de 0,50 % d'azote, s'est trouvé en désaccord avec nos premières observations.

Donnons tout de suite les caractères micrographiques de ces deux constituants pour faciliter l'exposé des résultats qui vont suivre.

a) *Nitrure de fer Fe_4N* . — Ce nitrure de fer se caractérise aux grossissements moyens (500 à 800 D) par une structure fine et « aciculaire » (micrographie fig. 1). Pour les observations faites aux grossissements plus élevés (1000 à 2000 D), les nitrures apparaissent comme des cristaux aplatis rencontrant sous des incidences variables le plan de polissage de l'échantillon (micrographie fig. 2).

Les dimensions de ces cristaux sont de l'ordre de quelques μ et elles varient avec les traitements thermiques.

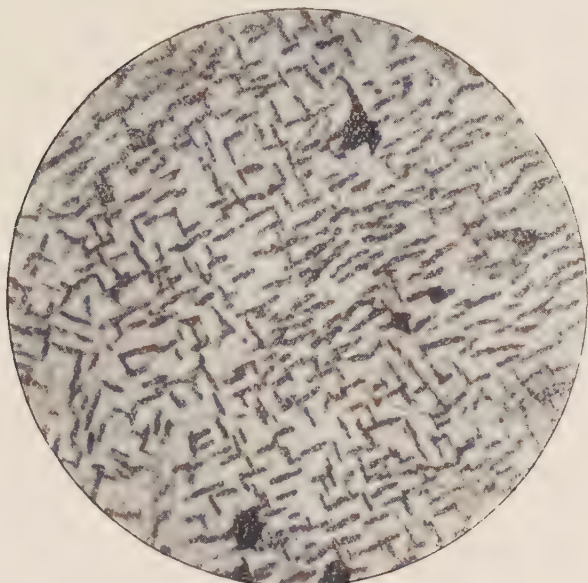
Nous avons pu observer deux types de nitrures de fer Fe_4N :

— ceux dont la longueur dépasse 10 μ et peut atteindre 20 à 25 μ ; ce sont les plus nombreux; ils sont obtenus dans les conditions normales de recuit ou de fusion. Nous proposons de les désigner par $\text{Fe}_4\text{N}\alpha$;

— ceux dont la longueur est de l'ordre de 2 à 3 μ au maximum et qui se produisent dans des conditions particulières de traitement; nous les désignerons par $\text{Fe}_4\text{N}\beta$.

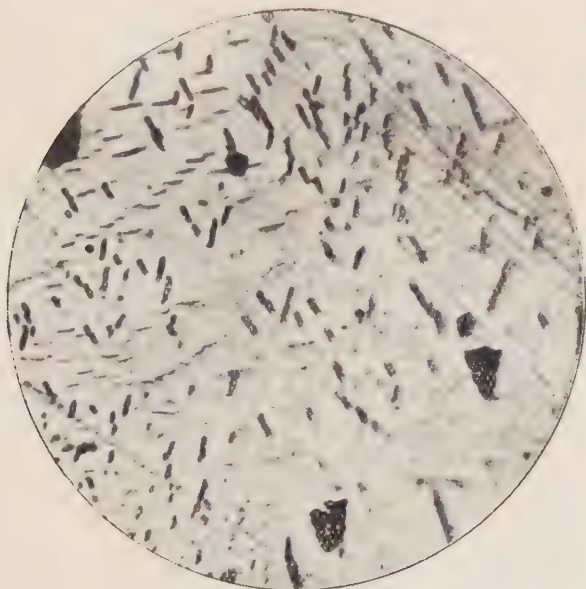
Les nitrures $\text{Fe}_4\text{N}\alpha$ sont orientés suivant des directions indéterminées, mais dont le nombre est limité à douze, indiquant une séparation au sein de la phase α du fer (plan 210 dans le cas de 12 directions).

Les nitrures $\text{Fe}_4\text{N}\beta$ admettent au maximum deux ou trois directions privilégiées et présentent la structure de Widmanstaëtten, indice d'une cristallisation octaédrique (28).



× 2.000

FIG. 3. — Cristaux de $\text{Fe}_4\text{N}\beta$ de 2 à 2,5 μ ($\text{N}_2=0,08$ %), présentant la figure de Widmanstaetten (deux directions).



× 2.000

FIG. 4. — Cristaux de $\text{Fe}_4\text{N}\beta$ de 2 μ ($\text{N}_2=0,04$ %), précipités suivant la face de l'octaèdre, présentant la figure de Widmanstaetten à trois directions.

Les micrographies (fig. 3 et 4) montrent les deux types de nitrures $\text{Fe}_4\text{N}\beta$ à deux et trois directions.

Tout ce qui vient d'être dit se rapporte au nitrure Fe_4N hypo-eutectoïde.

Un autre caractère morphologique différenciant la cémentite du nitrure hypo-eutectoïde est l'absence de coalescence pour les nitrures. Tandis que la cémentite a tendance à la sphéroïdisation par chauffage lent autour de A_1 (720°C), le nitrure conserve toujours sa forme lamellaire par ce même traitement thermique (fig. 5).

Le nitrure Fe_4N hyper-eutectoïde ($\text{N}_2 > 2,25 \%$) se présente sous forme de larges lamelles placées sur le contour des grains (fig. 6) avec tendance à présenter le phénomène de coalescence comme la cémentite.

b) *Eutectoïde sol $\alpha\text{-Fe}_4$ (braunite)*. — Les conditions de formation de cet eutectoïde, appelé *braunite* par FRY, sont, d'après les auteurs du diagramme fer-azote :

	FRY	EISENHUTT et KAUPP LEHRER
Température eutectoïde.	580°C	591°C
Concentration eutectoïde (en poids)...	$1,50 \%$ N_2	$2,25 \%$ N_2

Les chiffres de LEHRER sont actuellement admis.

La *braunite* présente comme tous les eutectoïdes une structure lamellaire, mais plus fine que celle de la perlite normale (micrographie fig. 7).

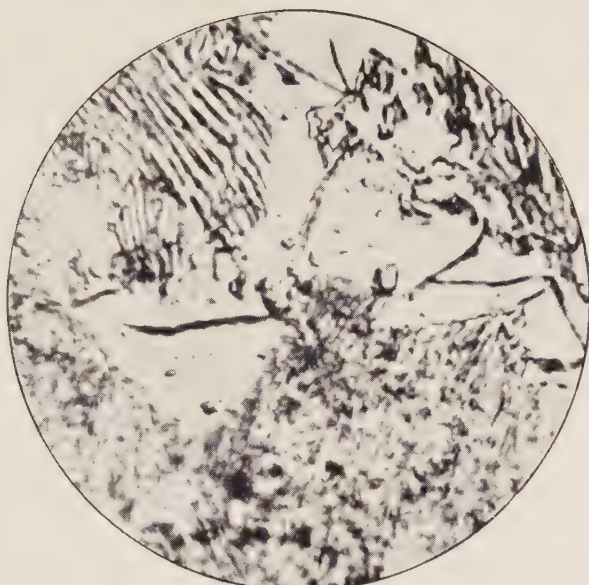
Les réactifs mettant en évidence le nitrure Fe_4N et la braunite sont acides ou basiques.

Les réactifs acides :

acide nitrique 2 à 3 % en solution alcoolique,

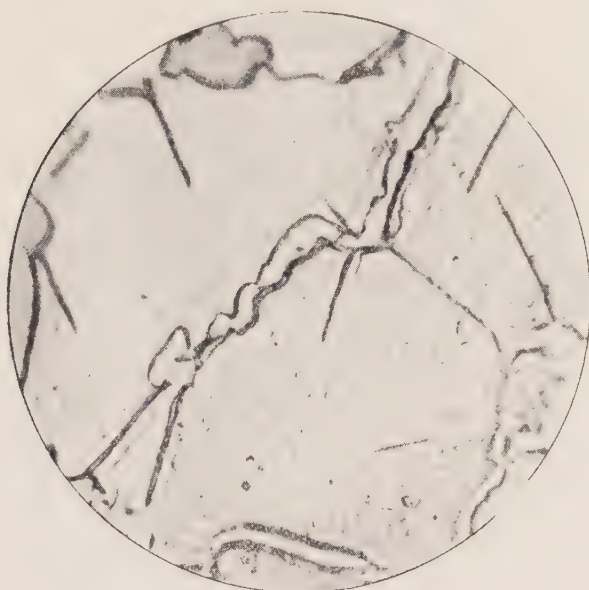
acide picrique 4 à 5 % en solution alcoolique,

sont très énergiques, surtout le premier, et sont utilisés uniquement à froid.



× 2.000

FIG. 5. — Attaque acide picrique à 5 % dans l'alcool. — Echantillon d'acier extra-doux cémenté par du cyanure de potassium. La perlite ($\text{Fe}\alpha\text{-Fe}_3\text{C}$) lamellaire est accompagnée de cristaux de Fe_4N .



× 1.500

FIG. 6. — Attaque NO_3H en solution dans l'alcool. — Nitrure Fe_4N hyper-eutectoïde observé sur le bord d'un échantillon de fer Armco nitruré par NH_3 (65 heures à 500°C) ($\text{N}_2 = 3\%$).

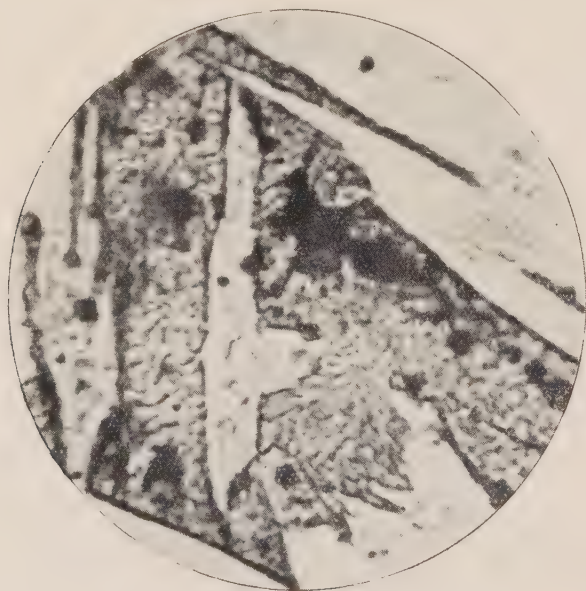
Les réactifs basiques :

picrate de soude,

picrate de soude alcalin (MnO_4K),

sont souvent utilisés parallèlement aux réactifs acides; ils sont à attaque lente et sont utilisés à chaud. Voici, à titre comparatif, les temps d'attaque de la cémentite (Fe_3C) et du nitrure Fe_4N par le picrate de soude (*) à différentes températures :

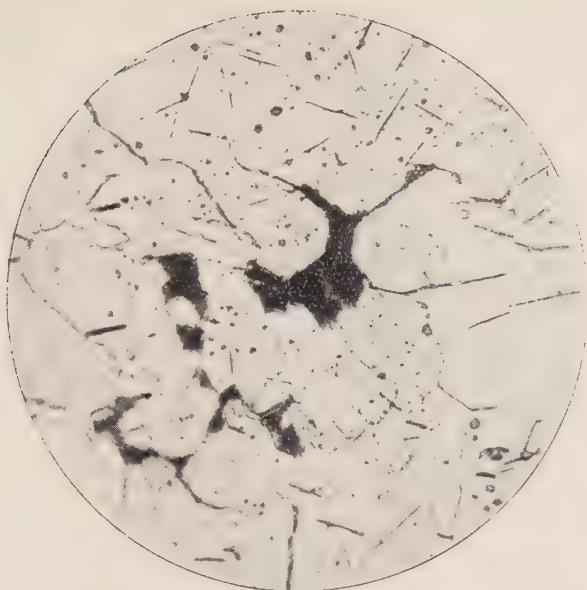
Température du réactif	Temps d'attaque	
	Fe_3C	Fe_4N
15° C	40 minutes	non attaqué
40° C	18 »	7 heures
75° C	2 »	8 minutes
ébullition	30 secondes	4 »



× 2.500

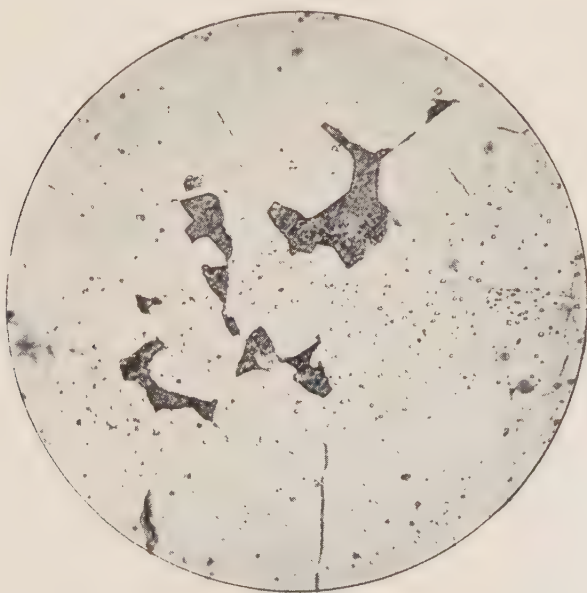
FIG. 7. — Attaque NO_3H à 3 % en solution dans l'alcool. — Structure lamellaire de la braunite (sol $\alpha\text{-Fe}_4\text{N}$) d'un échantillon de fer fondu à l'arc ($\text{N}_2=0,20$ %).

(*) Extrait de l'*Atlas Metallographicus* de Hanemann et A. Schrader; fasc. 10; p. 48.



×750

FIG. 8. — Attaque par NO_3H en solution à 3 % dans l'alcool pendant 20 secondes à froid. — Cristaux de Fe_4N et braunite ($\text{N}_2=0,20$ %)



×750

FIG. 9. — Attaque du même échantillon par une solution de soude caustique (200 gr. par litre) dans l'eau, pendant 3 minutes à l'ébullition.

D'autres réactifs spéciaux ont été proposés : au chlorure de cuivre acide (HCl), A. FRY (3); au chlorure de cuivre et de magnésium acide (HCl), COMSTOCK (13); par HENGSTENBERG et F. BORNEFELD (29), qui ne révèlent que les constituants caractérisant l'azote.

Pour nos essais personnels, nous avons adopté pour réactif courant la solution d'acide nitrique à 3 % dans l'alcool, le temps d'attaque est de l'ordre de 10 à 15 secondes; pour réactif basique une solution de soude caustique dans l'eau (200 gr. par litre), avec attaque à l'ébullition, 2 à 3 minutes pour la braunite, 5 à 6 minutes pour le nitrure.

Les micrographies (fig. 8 et 9) donnent les résultats d'attaque acide et basique du même échantillon suivant les conditions définies ci-dessus.

Dans le cas des aciers au carbone nitrurés, dans lesquels plusieurs constituants, tels que la perlite et la braunite, se trouvent en présence, les réactifs spéciaux préconisés par FRY, COMSTOCK, sont à conseiller.

INFLUENCE DU PROCEDE DE FUSION SUR L'ABSORPTION DE L'AZOTE

I. — Fusion au chalumeau oxy-acétylénique

Des fils de fer Armco de 4 mm. de diamètre ont été fondus:

1° Au moyen d'un chalumeau oxy-acétylénique réglé en flamme « normale » (*) pour obtenir :

— Un dépôt de métal fondu avec refroidissement à l'air (fusion pour chenilles).

— Un assemblage, par fusion des mêmes fils, de deux plaques de fer Armco de 8 mm. d'épaisseur, suivant les règles de la technique de ce procédé.

(*) Les produits de la combustion de la flamme « normale » oxy-acétylénique ($\frac{O_2}{C_2H_2} = 1$) sont constitués uniquement par des gaz réducteurs : $CO = 60,2 \%$; $H_2 = 20,5 \%$; $H = 19,3 \%$; la température de la flamme dépasse $3.000^\circ C$, mesurée à l'extrémité de la zone de combustion stationnaire (30).

2° Au moyen d'un chalumeau spécial permettant d'entourer la flamme « normale » oxy-acétylénique d'une gaine de gaz dont on se propose d'étudier l'influence pendant la fusion du métal : hydrogène, azote pur, ammoniacque.

Les résultats d'analyses chimiques et observations micrographiques sont résumés dans le tableau qui suit.

Echantillons	Conditions de fusion avec flamme oxy-acétylénique	N ₂ %	Observations micrographiques
1c	Fusion pour chenille avec flamme « normale »	0,02	ferrite à structure grossière
1'c	Assemblage plaques 8 mm.	0,015 à 0,02	
2c	Assemblage dans H ₂	0,01 à 0,015	
3c	Assemblage dans N ₂	0,03	quelques cristaux isolés de Fe ₄ N dans la ferrite
4c	Fusion pour chenilles dans NH ₃	0,08 à 0,09	Fe ₄ N
4'c	Assemblage plaques 8 mm. dans NH ₃	0,05 à 0,06	Fe ₄ N
4''c	Pour l'assemblage 4'c à environ 10 mm. de l'axe de l'axe de la soudure	0,04 à 0,05	Fe ₄ N

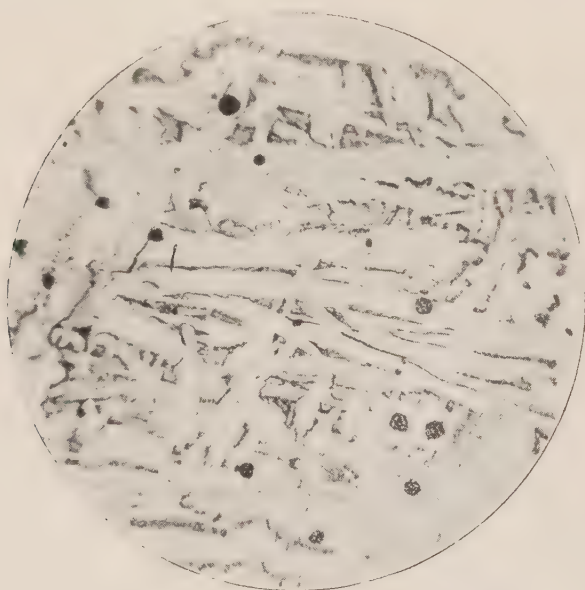
Ces résultats montrent que les teneurs en azote des assemblages obtenus par fusion au chalumeau oxy-acétylénique sont très faibles (0,020 %), même dans une atmosphère d'azote (0,030 %). Seule, dans le cas d'une fusion dans une atmosphère d'ammoniacque, l'absorption d'azote est appréciable (N₂=0,050 à 0,080 %). L'azote se fixe en quantité importante dans les parties non fondues au voisinage de la ligne de fusion, jusqu'à 20 mm. de celle-ci; on se trouve dans les conditions d'une nitruration par l'ammoniacque à l'état solide.

En résumé, les soudures d'acier doux au chalumeau oxy-acétylénique n'absorbent qu'une quantité infime d'azote (N₂=0,020 %), par suite, l'influence de ce gaz sur les propriétés mécaniques des assemblages réalisés par ce procédé de fusion est négligeable.

II. — Fusion par la flamme oxy-ammoniacale

L'importance de la fixation d'azote par fusion dans la flamme oxy-acétylénique avec atmosphère d'ammoniaque a donné l'idée de fondre le fer dans une flamme oxy-ammoniacale.

La stabilité d'une telle flamme n'a pu être obtenue qu'en portant au préalable le mélange $\text{NH}_3 + \text{O}_2$ à une température de l'ordre de 400° à 500° , permettant la dissociation partielle de l'ammoniaque.



$\times 1.000$

FIG. 10. — Attaque NO_3H à 3 % en solution dans l'alcool.
Fusion superficielle du fer Armco dans la flamme $\text{NH}_3 + \text{O}_2$

Cette flamme avait été étudiée par A. REIS (31), qui a déterminé en particulier sa température, évaluée à environ 2.200°C .

Des études plus récentes (32) indiquent comme résultat de combustion du mélange $\text{NH}_3 + \text{O}_2$ les produits NH , OH , NO .

Le fil de fer Armco de 4 mm. de diamètre n'a pu être fondu qu'en surface; par suite, seule la micrographie a permis de constater la fixation d'une quantité faible d'azote (fig. 10).

III. — Fusion à l'arc

Les facteurs suivants agissent sur l'absorption de l'azote par fusion à l'arc :

- a — caractéristiques et nature du courant;
- b — nature de l'enrobage (*);
- c — épaisseur de l'enrobage;
- d — nature du milieu extérieur.

a — *Caractéristiques et nature du courant.*

Le courant alternatif semble favoriser l'absorption de l'azote (26).

L'influence de l'intensité du courant n'est pas établie d'une façon précise; par contre, la tension du courant a une influence prépondérante, l'absorption de l'azote augmente avec l'accroissement de tension de l'arc.

Cette élévation de tension peut se traduire aussi par une augmentation de la longueur de l'arc. Nous avons mis à profit ce facteur pour préparer des échantillons avec des teneurs croissantes en azote; pour des variations de la longueur de l'arc de 2 à 7 mm. (correspondant à une augmentation de la tension de 18 à 30 volts), nous avons obtenu des éprouvettes renfermant 0,15 à 0,20 % d'azote.

b — *Nature de l'enrobage.*

Les progrès très réels réalisés au cours de ces dernières années dans la technique de la soudure à l'arc sont dus en grande partie à l'invention des électrodes enrobées. Dans l'esprit de son inventeur, le Suédois KJELLBERG, l'enrobage devait servir à maîtriser et à diriger l'arc; il est devenu en plus le porteur d'éléments métalliques spéciaux (Mn, Ti, Cr ...), qui tendent à améliorer les propriétés des assemblages par les réactions provoquées par ces éléments au sein du métal fondu. L'absorption des gaz, en par-

(*) Revêtement constitué par un mélange complexe de produits minéraux, accompagnés souvent de matières organiques, devant servir à améliorer l'arc (ionisation), à former un laitier protecteur au-dessus du bain de fusion et à apporter des éléments spéciaux pour augmenter les propriétés mécaniques du métal fondu.

ticulier celle de l'azote, est influencée par la nature de cet enrobage; mais cette étude très vaste sort du cadre que nous nous sommes imposé.

c — Influence du diamètre de l'enrobage.

En maintenant tous les autres facteurs constants, l'absorption de l'azote par le fer fondu à l'arc va dépendre de l'épaisseur de son enrobage. Pour l'étude de ce facteur, des fils de fer Armco de 4 mm. de diamètre ont été enrobés avec des épaisseurs croissantes pour constituer des électrodes de soudure à l'arc.

L'enrobage utilisé est du type dit « neutre », c'est-à-dire ne renfermant aucun élément spécial favorisant l'élimination de l'azote.

$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 47 \%$ $\text{SiO}_2 = 41 \%$ $\text{Al}_2\text{O}_3 = 8 \%$ $\text{Na}_2\text{O} = 3 \%$
Perte au feu : 1 %

Les électrodes ont été fondues en maintenant les mêmes caractéristiques de l'arc ($I = 140-160$ amp. $V = 18-22$ volts; longueur de l'arc 2 mm.). Une machine automatique à l'arc a permis de réaliser tous les essais dans des conditions identiques.

Les résultats des dosages d'azote et des observations micrographiques sont consignés dans le tableau suivant :

Echantillons	Epaisseur de l'enrobage (rayon) en mm.	$\frac{S'}{S}$ (*)	$\text{N}_2 \%$	Observations micrographiques
1a (fil Armco)	0	0	0,160	$\text{Fe}_4\text{N} + \text{braunite}$
2a	0,30	0,0225	0,130	$\text{Fe}_4\text{N} + \text{sol. } \alpha$
3a	0,75	0,140	0,045	ferrite
4a	1,15	0,330	0,040	ferrite
5a	2,50	1,560	0,030	ferrite

Le dosage du carbone dans tous ces échantillons a donné $\text{C} \leq 0,02 \%$. Les courbes de la fig. 11 donnent la variation de

(*) Rapport de la surface de l'enrobage S' à celle de l'âme métallique S .

l'absorption d'azote en fonction du diamètre de l'enrobage (courbe I) ou en fonction du rapport $\frac{S'}{S}$ (courbe II).

Cette courbe a été contrôlée par de nombreux essais, en faisant varier l'épaisseur de l'enrobage et le diamètre du fil :

avec fil de 5 $\frac{m}{m}$ et enrobage de 0,25 $\frac{m}{m}$: $S'/S=0,01$, $N_2=0,14$ % ;
avec fil de 3 $\frac{m}{m}$ et enrobage de 0,35 $\frac{m}{m}$: $S'/S=0,05$, $N_2=0,09$ % ;
avec fil de 2 $\frac{m}{m}$ et enrobage de 1 $\frac{m}{m}$: $S'/S=1$, $N_2=0,03$ %.

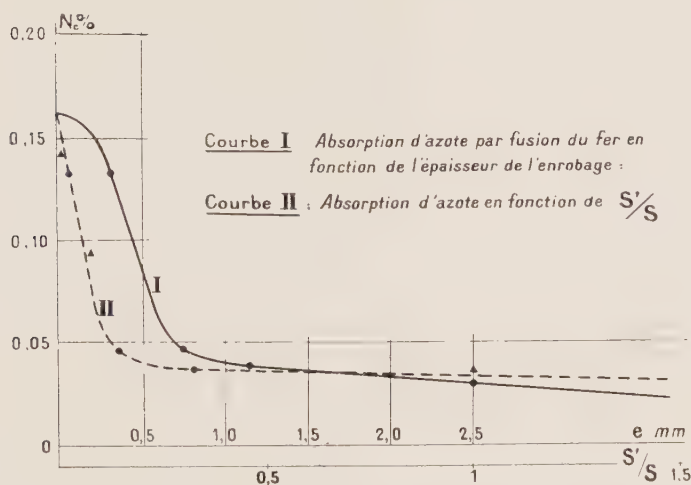


FIG. 11. — Variation de la teneur en azote du fer fondu à l'arc en fonction de l'épaisseur de l'enrobage.

Ces points sont marqués sur la courbe II.

L'examen micrographique des échantillons a permis de faire les constatations suivantes :

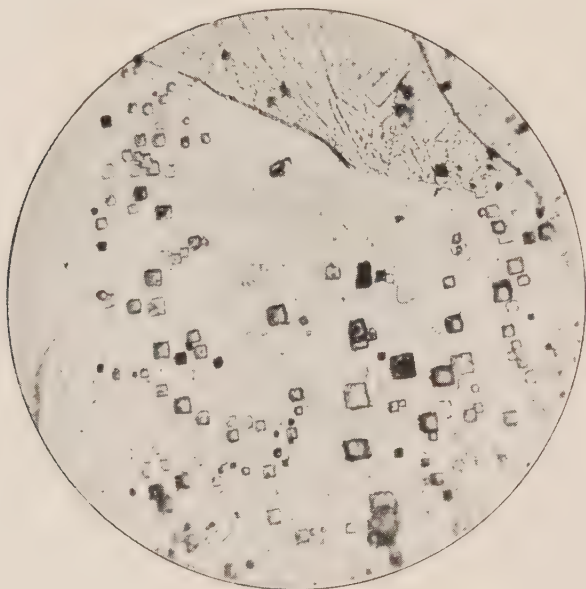
a) Pour l'échantillon renfermant 0,158 % d'azote (échantillon 1a), apparition de Fe_4N et de braunite.

Pour l'échantillon 2a ($N_2=0,132$ %), le nitrure seul est observé.

b) Pour les autres échantillons ($N_2<0,045$ %), aucun des constituants caractéristiques des nitrures n'apparaissent.

La micrographie fig. 12 ($N_2=0,04$ % par exemple) montre

la solution solide α avec de belles figures de corrosion (*) sans les feuilletés de nitrures. Le même échantillon recuit à 600° et 900° C. fait apparaître les constituants de l'azote avec disparition des figures de corrosion. Il y a donc dissolution du nitrure dans les solutions solides α ou γ , suivant les conditions thermiques de refroidissement à partir de l'état liquide.



× 1.000

FIG. 12. — Attaque NO_3H à 3 % en solution alcoolique.

Echantillon brut de fusion ($\text{N}_2=0,04$ %). Le nitrure de fer reste dissous dans le $\text{Fe } \alpha$, à cause de la vitesse de refroidissement de l'échantillon. Belles figures de corrosion disparaissant par recuit.

d — Influence du milieu extérieur.

Parallèlement aux essais de fusion par la flamme oxy-acétylénique, des électrodes de fer Armco, non enrobées, de 4 mm. de diamètre, ont été fondues à l'arc dans divers milieux gazeux : air, azote pur, ammoniacque et hydrogène. L'atmosphère gazeuse

(*) Sans chercher à établir une relation entre les figures de corrosion et l'azote, signalons que nous avons observé souvent ces figures lors d'une dissolution de Fe_4N dans la phase α , les cristaux cubiques disparaissaient par recuit avec l'apparition des cristaux de nitrures.

a été obtenue dans une enceinte surmontée d'une cloche mobile, l'étanchéité étant assurée par une nappe d'eau épaisse. Le dispositif était placé sur la machine automatique qui a servi à tous nos essais de fusion à l'arc. Deux orifices permettent la circulation du gaz; la pression du gaz dans l'enceinte est de 2 à 3 mm. d'eau quand l'arc ne fonctionne pas. Après avoir fait circuler le gaz pendant une heure l'arc est allumé. Pendant le fonctionnement de l'arc, le gaz continue à circuler; nous avons alors constaté dans l'enceinte une surpression variable avec la nature du gaz : 10 à 15 mm. d'eau pour l'hydrogène et l'azote, 15 à 20 mm. pour l'ammoniaque et l'air, pour les conditions de fonctionnement de l'arc 150 à 180 amp. sous 16 à 22 volts.

Les échantillons obtenus ont été analysés pour l'azote et étudiés micrographiquement.

Echantillons	Fusion à l'arc dans divers milieux gazeux	N ₂ %	Observations micrographiques
1 g.	air - arc court (2 mm.)	0,15 - 0,16	Fe ₄ N + braunite
2 g.	air - arc moyen (4 à 5 mm.)	0,17 - 0,18	Fe ₄ N + braunite
3 g.	air - arc long (6 à 8 mm.)	0,19 - 0,20	Fe ₄ N + braunite
4 g.	azote pur - arc court	0,16 - 0,17	Fe ₄ N + braunite
5 g.	ammoniaque - arc court	0,12 - 0,13	Fe ₄ N
6 g.	hydrogène pur	0,010 - 0,015	Fe z

D'après les résultats de ces essais, la teneur en azote des échantillons fondus à l'arc est du même ordre, cette teneur est cependant légèrement plus élevée pour la fusion dans l'azote pur et plus faible pour l'ammoniaque.

Ces constatations permettent de dire d'abord que les composés que peuvent donner les gaz de l'air, sous l'action de l'arc, n'ont pas une influence appréciable sur la formation des nitrures.

En admettant maintenant la formation des nitrures par action de *l'azote atomique*, résultat de la dissociation de l'azote moléculaire par effet thermique de l'arc, cette dissociation très faible (0,30 % vers 3.700° K.) à la température de l'arc, peut expliquer la constance de l'absorption d'azote.

En résumé, la fusion à l'arc du fer nu provoque la formation

d'une quantité de nitrures évaluée à 0,15-0,20 % d'azote; cette absorption dépend de plusieurs facteurs :

a) la longueur de l'arc et les conditions d'excitation (nature et caractéristiques de l'arc) qui tendent à augmenter la teneur en azote;

b) la nature et l'augmentation du diamètre de l'enrobage interviennent pour abaisser l'absorption de l'azote;

c) l'étude de l'influence du milieu extérieur nous conduit à l'hypothèse de la formation des nitrures par action de *l'azote atomique*, résultat de la dissociation de l'azote moléculaire dans l'arc;

d) il en résulte que les propriétés mécaniques des assemblages obtenus par fusion à l'arc seront influencées par la présence de l'azote.

CHAPITRE II

METHODES DE DOSAGE DE L'AZOTE DANS LES ACIERS

L'azote, comme la plupart des gaz, peut exister dans l'acier sous les formes suivantes :

- a) Azote occlus dans les soufflures à l'état libre;
- b) Azote inclus dans le métal à l'état gazeux;
- c) Azote combiné à l'état de nitrures de fer, ou nitrures des éléments accompagnant le fer dans l'acier.

L'azote ne constitue en réalité que les 15 à 20 % du gaz total (CO_2 , CO , H_2 , CH_4 , N_2 ...) contenu dans les alliages ferreux.

On admet d'ailleurs que l'azote à l'état de nitrures existe en quantité beaucoup plus grande que l'azote occlus ou inclus. De plus c'est l'azote à l'état de nitrures qui agit principalement sur les propriétés mécaniques du fer et des aciers.

A. — Azote occlus

L'azote occlus dans les soufflures des aciers à l'état libre est accompagné des composés oxygénés du carbone de l'hydrogène et de méthane.

B. — Azote inclus dans l'acier

De nombreux auteurs ont étudié l'absorption des gaz H_2 , N_2 , O_2 , CO ... par les métaux (33).

SIEVERTS (34) indique une absorption de l'azote dans le fer aux températures supérieures à 800°C . Cette absorption diminue quand la température croît, elle est de $1,62 \text{ cm}^3$ à 900°C . et $1,28 \text{ cm}^3$ à 1.050°C .

D'après RYDER (35), la diffusion de l'azote dans l'acier dépend de l'état allotropique du fer. La courbe de diffusion de l'azote présente des discontinuités aux points de transformation. La loi

générale proposée pour la diffusion (d) de l'azote dans le fer, en fonction de la pression p , de la température θ et de l'épaisseur e du métal, s'exprime comme pour tout autre système gaz-métal, par la relation :

$$d = k \frac{\sqrt{p}}{e} 10^{\alpha \theta}$$

k et α étant des constantes.

RYDER donne les valeurs suivantes de K et de α aux diverses températures :

$$\theta = 600 \text{ à } 800^\circ\text{C} : k = 2,9 ; \alpha = 0,0042 - \frac{7}{\theta}$$

$$\text{soit : } d = 2,9 \frac{\sqrt{p}}{e} 10^{(0,00420-7)}$$

$$\theta = 800 \text{ à } 975^\circ\text{C} : k = 4,5 ; \alpha = 0,0015 - \frac{5}{\theta}$$

$$\theta = 975 \text{ à } 1.200^\circ\text{C} : k = 2,7 ; \alpha = 0,0028 - \frac{6}{\theta}$$

C. — Azote à l'état de nitrures

On ne rencontre l'azote à l'état inclus que dans des conditions particulières de pression et de température; tandis que dans le cas de la fixation de l'azote par fusion la presque totalité de ce gaz contenu dans le fer se trouve à l'état de combinaison défini Fe_4N .

L'azote donne avec le fer un autre composé Fe_2N . Il se combine aux éléments courants : Mn, Si et aux éléments spéciaux Cr, Ni, W, Mo, Al... pour donner des composés plus ou moins stables. Alors que les nitrures de fer et de manganèse sont relativement faciles à dissocier, les nitrures des métaux spéciaux sont plus stables; leur stabilité croît dans l'ordre approximatif : W, Cr, Va, Ti, Al.

Etat actuel des méthodes de dosage de l'azote

Le choix des méthodes de dosage de l'azote dans les aciers sera déterminé d'après la stabilité plus ou moins grande des nitrures métalliques. Ces méthodes peuvent se ramener aux trois procédés suivants :

1° Procédés d'attaque par voie humide, par dissolution dans l'acide sulfurique (KJELDAHL) ou l'acide chlorhydrique (WUST et DUHR) et dosage de l'azote à l'état d'ammoniaque;

2° Procédés d'attaque par voie sèche;

3° Procédés de fusion dans le vide.

I. — PROCÉDE D'ATTAQUE PAR VOIE HUMIDE

Ce procédé comprend deux méthodes suivant le mode d'attaque.

1° *Dissolution par voie d'attaque dans l'acide sulfurique.* — Connue sous le nom de méthode de KJELDAHL et modifiée par SCHLOESING pour le dosage de l'azote dans les combustibles solides et matières organiques.

L'échantillon est attaqué par l'acide sulfurique en présence de cristaux de permanganate de potasse, qui transforme l'azote en sulfate acide d'ammonium. L'ammoniaque est déplacée par la soude ou la potasse, recueillie par distillation soit dans une solution titrée d'acide sulfurique, dont on titre l'excès, soit dosée par le réactif de NESSLER.

La méthode de KJELDAHL est très peu appliquée pour le dosage de l'azote dans les aciers (36).

2° *Dissolution par attaque dans l'acide chlorhydrique* (méthode de WUST et DUHR (37)). — L'azote est transformé en ammoniaque par dissolution de l'échantillon dans l'acide chlorhydrique; l'ammoniaque est déplacée par une base forte et recueillie par distillation pour être titrée.

Cette méthode fut préconisée dès 1861 par BOUSSINGAULT à la suite d'une communication de CARON et FRÉMY à l'Académie des Sciences sur les nitrures de fer. ALLEN (1880), puis le Dr H. THOLLANDER (*) l'ont modifiée par l'emploi du réactif Nessler. Ils ont signalé l'existence d'azote dans les aciers et les fontes et différencié l'acier Bessemer de l'acier Martin par le dosage de cet élément (*).

(*) Résultats d'analyse d'azote obtenus par Allen et H. Thollander pour les échantillons suivants :

Acier Bessemer à 0,05 % de C.	N ₂ : 0,011 à 0,015 %
Acier Martin à 0,10% de C.	N ₂ : 0,006 à 0,008 %
Fonte blanche	N ₂ : 0,005 à 0,007 %
Fonte grise à 1,41 % de Si.	N ₂ : 0,010 %

La méthode a été appliquée par de nombreux auteurs qui ont perfectionné l'appareillage et surtout le procédé de titrage (38). En particulier JORDAN et SWINDELLS (39) ont cherché à activer la formation des nitrures par l'introduction de la mousse de zinc dans le liquide à distiller et utilisèrent le sulfonate d'alizarine comme indicateur colorant. Ils ont mis en évidence les limites de possibilité du dosage des nitrures par cette méthode.

B. GETZOV (40) critique l'emploi du réactif de Nessler à cause de la formation simultanée d'une grande quantité d'amines et préconise l'indicateur au méthyl-orange.

Cet auteur montre la ségrégation de l'azote qui accompagne celles du soufre et du phosphore (*).

3° Signalons également la méthode par voie humide de VITA (41), mise en liberté des gaz contenus dans le métal par attaque à 60° C. avec une solution de cuivre contenant de l'acide tartrique et de l'acide citrique. Les gaz recueillis sont dirigés dans un Orsat qui donne l'azote par différence.

II. — PROCÉDES D'ATTAQUE PAR VOIE SECHÉ

Les procédés d'attaque par voie sèche pour le dosage de l'azote comprennent plusieurs méthodes :

a) combustion de l'échantillon dans l'oxygène et détermination volumétrique de l'azote par différence, méthode utilisée par SAWYER (42); elle est sujette à de nombreuses causes d'erreurs;

b) désagrégation du métal en atmosphère inerte et dosage volumétrique de l'azote par différence, méthode utilisée par TCHUJEWSKI (43). La désagrégation du métal se fait en présence

(*) Prélèvements faits dans les parties non ségrégées (1) (2) et ségrégées (3) (4) de deux cornières à 0,058 % et 0,056 % de C.

	(1)	(2)	(3)	(4)	Variation maximum due à la ségrégation
P	0,058	0,049	0,087	0,076	0,076 - 0,049 = 0,027 soit 55%
S	0,030	0,032	0,077	0,072	0,077 - 0,030 = 0,047 soit 156 %
N ₂	0,0138	0,014	0,0224	0,0214	0,0224 - 0,0138 = 0,0086 soit 62,3 %

d'un mélange de chromate et d'oxydes de plomb dans une atmosphère de gaz carbonique;

c) méthode de GLAUSER (44) perfectionnée par P. KLINGER (45) Décomposition des nitrures dans le vide en présence de Na_2O_2 . Les gaz traversent une spirale de cuivre au rouge qui retient l'oxygène des composés oxygénés de l'azote. Le mélange gazeux est ensuite dirigé dans un appareil d'Orsat qui donne l'azote par différence. C'est la méthode la plus rapide, la plus sensible et la plus précise de toutes les méthodes envisagées dans le procédé d'attaque par voie sèche.

III. — PROCÉDES DE DOSAGE PAR FUSION DANS LE VIDE

Ces procédés ont suivi la même évolution que ceux du dosage de l'oxygène par fusion dans le vide. On peut trouver une documentation complète sur ce sujet dans la très belle étude publiée récemment par PORTEVIN et CASTRO (46).

Les nitrures les moins stables (Fe, Mn) se décomposent dans le vide dès la température de 1.100°C (47); pour les nitrures plus stables (Va, Ti, Al), la décomposition complète ne peut avoir lieu qu'aux températures voisines de 1.650°C (48). Le four à spirale de graphite créé par MEYER et CASTRO (46) permet d'atteindre facilement cette température dans des vides très poussés.

L'azote sera déterminé soit par différence dans un appareil type Orsat (49), soit absorbé par la vapeur de calcium vers 780° , et dosé à l'état de nitrure de calcium (19), par la méthode de WUST et DUHR.

★
★★

METHODE ADOPTEE

Le choix du procédé de dosage de l'azote doit être guidé par la nature des nitrures obtenus. Les méthodes de dosage par fusion dans le vide donnent à l'heure actuelle les meilleurs résultats; on détermine ainsi l'azote total de l'échantillon. L'erreur est de l'ordre de 0,001 % pour l'oxygène (46), il en est probablement de même pour l'azote.

Dans le cas de recherches ou d'analyses de nitrures complexes et stables, seul ce procédé peut convenir.

Dans le cas de nitrures moins stables, la méthode de KLINGER

donne des résultats très satisfaisants; elle présente l'avantage d'être une méthode rapide et exige un appareillage simple.

Dans le cas de dosage de nitrures peu stables (Fe, Mn) la méthode par dissolution peut parfaitement convenir, avec une erreur ne dépassant pas 0,001 % avec certaines précautions.

Le but cherché étant le dosage de l'azote des nitrures de fer, nous avons été amené à adopter la méthode de WUST et DUHR modifiée par GETZOV (40).

Cette méthode permet :

- a) un dosage rapide et facile, avec un appareillage simple.
- b) une grande précision des résultats; d'ailleurs la précision relative se trouve accrue par le fait que les échantillons analysés

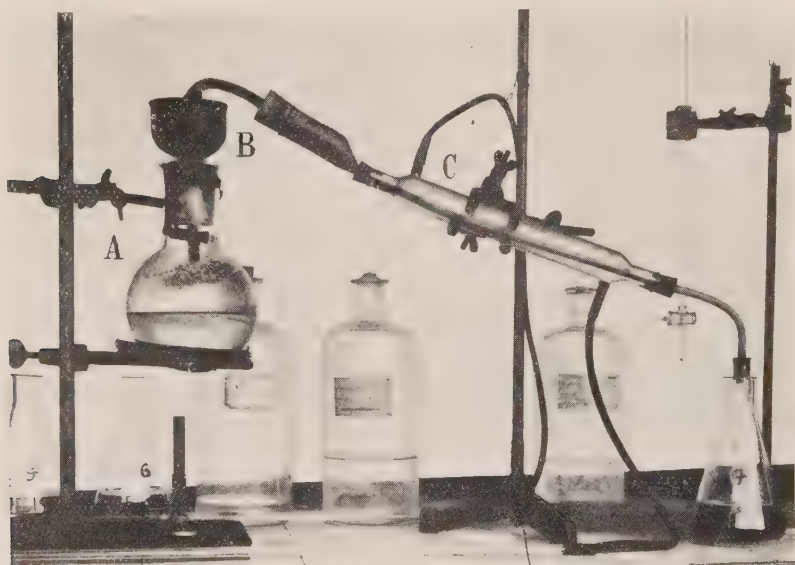


FIG. 13. — Appareil utilisé pour le dosage de l'azote.

ont en général des teneurs en azote supérieures à 0,05 % et le plus souvent de l'ordre de 0,15 à 0,20 %.

Description de la méthode

L'échantillon, sous forme de copeaux fins, de poids variant de 2 à 10 gr., suivant la teneur présumée en azote, est dissous à

chaud dans 50 cm³ d'acide chlorhydrique (1,19). Quand la dissolution est complète, on ajoute 75 cm³ d'eau et on laisse refroidir. Par ailleurs, il a été préparé une solution à 15 % de soude caustique dans l'eau. On verse dans un ballon de un litre la dissolution acide froide et 200 cm³ de la solution alcaline; on ajoute quelques grains de zinc distillé pour activer la réaction et transformer en ammoniacque les traces de nitrures qui peuvent subsister.

L'ammoniaque est recueillie par distillation dans un récipient renfermant 25 ou 50 cm³ d'acide sulfurique centi-normal (fig. 13). Le ballon à réaction A est en relation avec le réfrigérant au moyen du déflegmateur B pour éviter le départ du liquide alcalin du ballon dans le distillateur (la réaction étant assez vive). Le déflegmateur en forme d'entonnoir est muni à l'intérieur d'un tube en spirale communiquant avec le tube du réfrigérant C. Tout l'appareil (déflegmateur-tube réfrigérant) est en étain pur parfaitement étanche. Le bouchon du ballon A est également protégé par une feuille mince d'étain.

Mode de titrage

L'ammoniaque est recueillie par distillation dans 25 ou 50 cm³ d'acide sulfurique centi-normal, pour obtenir un excès d'acide. Cet excès est neutralisé par la liqueur titrée de soude centi-normale. La difficulté du dosage réside dans l'appréciation de la neutralisation. Dans ce but, plusieurs indicateurs colorés ont été essayés :

a) le phénol-phtaléine qui présente l'inconvénient d'être sensible au gaz carbonique; d'où une cause d'erreur par la carbonatation inévitable de la soude;

b) le tournesol ne présente pas un changement de coloration assez net;

c) le méthyl-orange s'est révélé le meilleur indicateur coloré.

L'appréciation du changement de coloration a été améliorée par une méthode colorimétrique avec une échelle à trois teintes.

a) une teinte étalon obtenue par neutralisation de 25 cm³ de SO₄H₂ (N/100) par 25 cm³ de NaOH (N/100);

b) une teinte correspondant à un liquide légèrement acide, par addition à la liqueur neutralisée d'une quantité connue n de SO_4H_2 (N/100);

c) de même une teinte correspondant à un liquide légèrement basique d'une quantité n connue.

Le titrage va se faire en trois étapes. On cherche d'abord à obtenir une teinte intermédiaire entre la teinte étalon et la teinte acide; puis, par addition goutte à goutte de NaOH , à parvenir à la teinte étalon.

Le contrôle se fera par l'addition de la quantité n de soude ou d'acide nécessaire pour obtenir l'une des deux teintes extrêmes de l'échelle.

RESULTATS DE DOSAGE DE QUELQUES ECHANTILLONS

Echantillons	Dosage personnel	Autres auteurs	Méthode des auteurs
Une plaque acier Martin	0,011	0,0127 (a)	Dissolution HCl
Une plaque acier Thomas	0,020	0,022 (a)	» »
Une plaque acier électrique	0,016	0,0168 (a)	» »
Fils de fer Armco de 4 mm. de diamètre	0,006-0,008	0,004 (e)	
Soudure oxy-acétylénique de deux plaques fer Armco 8 mm. avec le fil Armco, (prélèvement dans la soudure)	0,020	0,021 (b) 0,017 (c) 0,020 (e) 0,024 (f)	» » Fusion dans le vide Dissolution HCl
Fusion à l'arc du fil Armco nu de 4 mm.	0,15 - 0,17	0,162 (b) 0,155 (d) 0,147 (f)	» » Fusion dans le vide » »
Fusion à l'hydrogène atomique du fil Armco de 4 mm.		0,013 (c) 0,012-0,018 (f)	» » » »

(a) Echantillons types à forte teneur en azote, remis par M. Getzov.

(b) Piwowarsky et Kleineffen, *Arch. f. d. Eisenhüh.* 7 N° 3 (1933-34), p. 205.

(c) Ziegler. *Amer. Soc. for Steel Treating* (1931).

(d) Anonyme. *Journ. Welding. Am. Soc.*, N° II (1932).

(e) Gillett. *Metals and Alloys* (mai 1932). Aciers spéciaux. — *Métaux et Alliages*, 7, N° 83 (1932), p. 274.

(f) Hensel et Larsen. *Metal Progress*, Sept. (1931), p. 44.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE III

ETUDE PHYSIQUE DE L'ARC

Dispositif expérimental

Dans ce qui va suivre, nous nous proposons d'étudier par la méthode spectrographique l'état physique du gaz ambiant lors de la fixation de l'azote sur le fer fondu.

L'observation directe de l'électrode de fer pendant la fusion se heurte à des difficultés expérimentales : déplacement de la source, hétérogénéité du milieu entourant l'électrode (*).

Ces difficultés ont été détournées par l'emploi d'un dispositif utilisé par ailleurs par LANGMUIR (50) pour la production de la flamme d'hydrogène atomique.

Ce dispositif comporte deux électrodes en tungstène de 3 ou 4 mm. de diamètre, placées parallèlement à environ 2 à 3 mm. l'une de l'autre et maintenues par deux porte-électrodes qui servent également à diriger le gaz, concentriquement aux électrodes.

Un transformateur monophasé, dont le primaire est prévu pour la tension de 110 volts-50 périodes-35 ampères et le secondaire pour 300 volts, est intercalé entre la source d'énergie et le dispositif décrit.

Deux contacteurs reliés au primaire du transformateur permettent la commande à distance et servent pour le réglage de la variation de la tension de l'arc à l'amorçage (300 v.) jusqu'à la tension de marche (100-110 v.) par l'intermédiaire de relais. L'in-

(*) On peut bien utiliser une enceinte étanche comme pour les essais de fixation de l'azote (Première Partie), mais les vapeurs denses qui se dégagent et les particules projetées contre la fenêtre d'observation augmentent les difficultés expérimentales.

tensité du courant est réglée par changement de self au moyen d'une bobine de réactance à entrefer variable; cette intensité, qui est maximum au moment de l'allumage, tombe par le jeu de l'entrefer à celle de l'utilisation modifiable à volonté.

Les conditions d'excitation des gaz sont donc : tension 100-110 v., intensité 20 à 60 ampères. Pour les essais exigeant plus de 35 amp., un second transformateur a été mis en circuit.

Le courant gazeux provenant soit des bouteilles sous pression (H_2 , N_2 , NH_3), soit d'une cloche où un mélange préalable a été fait ($N_2 + nH_2$), est amené dans ce dispositif sous faible débit (800 à 1.000 litres/heure). L'amorçage dans le courant gazeux se fait en court-circuitant les électrodes sur une planche de graphite.

L'excitation du gaz donne une flamme (*) stable facilitant les observations systématiques dans les différentes régions et pour les diverses conditions de fonctionnement.

Le spectrographe à champ d'image plan à double prisme en flint dense ($A = 61^\circ$), de la Société Générale d'Optique, a été utilisé pour ces recherches. La dispersion est de l'ordre de 66 Å par mm. vers 6.500 Å (région qui nous intéresse plus spécialement).

Pour la photographie des spectres, les plaques Ilford panchromatiques (2.000 h. d.) ont été surtout utilisées, avec des temps de poses variant de 3 à 5 secondes; ces plaques permettent d'obtenir toute la région comprise entre 3.700 et 7.500 Å sur une étendue de 10 cm. sur la plaque.

Les observations ont été faites en plaçant l'axe du spectrographe perpendiculairement au plan des deux électrodes et la fente parallèle à celles-ci. Dans quelques cas, les électrodes étaient renversées de 90° pour amener leur axe à être perpendiculaire à la fente.

L'arc au tungstène a été choisi de préférence à l'arc au fer, à cause des propriétés calorifiques très intéressantes de ce métal (température de fusion $3.658^\circ \pm 20^\circ$ K) et aussi pour la température plus élevée de l'arc ($I = 50$ amp.; température de l'arc au tungstène (**): 3.650° K sensiblement); et enfin l'arc au tungstène

(*) Dans le cas de l'azote, nous dirons qu'il y a « flamme », par analogie.

(**) Température calculée d'après la formule de Richardson :

$$i_{em}^2 = 23.6.10^6 \sqrt{T} \exp \frac{-52.500}{T}$$

valable pour le W et pour un vide poussé.

donne des raies aussi nombreuses que l'arc au fer, ce qui facilite le repérage.

I. — ETUDE DE L'ARC DANS L'HYDROGENE PUR

L'excitation de l'hydrogène dans un tel dispositif donne la flamme d'*hydrogène atomique* de LANGMUIR (fig. 14). La décharge limite une zone rouge appelée « dard » dans laquelle se fait la dissociation; le dard se complète par le « panache », résultat de la combustion de l'hydrogène dissocié par l'air $2\text{H} + 1/2 \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + 158.000 \text{ cal}$. Cette flamme a été étudiée par de nombreux auteurs tant au point de vue de sa constitution que pour ses applications



FIG. 14. — Le « dard » de la flamme d'hydrogène atomique.

industrielles (51). La température la plus élevée de cette flamme, a été évaluée par le calcul à environ 4.000 K. (30). Nous ne reviendrons pas sur les résultats acquis; nous tenons à signaler quelques remarques faites lors de l'étude spectrographique de la région du dard.

Avec les conditions d'excitation les plus poussées (100 v.-50 amp.) nous n'avons pu observer que les quatre premières raies de la *série de Balmer* ($\text{H}\alpha$, $\text{H}\beta$, $\text{H}\gamma$, $\text{H}\delta$) [planche I, spectre a3]; dans aucun cas il n'y a eu apparition du spectre secondaire de l'hydrogène.

A ce spectre de raies se superpose un spectre continu, lequel,

d'après les travaux de D. CHALONGE (52) doit être lié à la *série de Paschen*, s'étendant depuis 9.000 Å jusqu'aux raies de Balmer. Cette hypothèse a été confirmée par l'étude de ce spectre dans le proche infra-rouge, au moyen des plaques Ilford (infra-red) sensible jusque vers 10.000 Å avec des temps de poses de 2 à 3 minutes. Nous avons constaté un spectre continu superposé aux raies de Balmer, s'étendant jusque dans les régions des dernières raies observables de la série de Paschen.

Conformément aux résultats obtenus par d'autres méthodes d'excitation (53) nous avons pu constater un élargissement des raies de la série de Balmer par augmentation de l'intensité du courant de l'arc.

La perte de tungstène pendant le fonctionnement de l'arc est très faible; elle a été évaluée à 0,05 gr/min. En général, aucune raie des électrodes n'apparaît dans le spectre de la flamme d'hydrogène atomique; cependant, dans de rares clichés, il a été possible d'observer trois raies d'émission des électrodes :

$$\lambda \text{ 4008,76 — 4294,62 — 4302,12 } \text{ \AA}$$

qui correspondent aux raies ultimes du spectre d'arc du tungstène (W_1) (54); elles sont dues aux traces de vapeur de tungstène dans la flamme.

II. — ETUDE DE L'ARC DANS L'AZOTE PUR

L'arc au tungstène fonctionnant dans l'azote donne une « flamme » stable pour des intensités supérieures à 20 amp. La « flamme » obtenue (fig. 15) est très brillante et légèrement bleuâtre; la zone nette du dard caractérisant la flamme d'hydrogène atomique disparaît complètement.

La destruction des électrodes est rapide, de l'ordre de 1 gr./min. par électrode; elle est due en partie à la volatilisation du métal (formation du spectre du tungstène); cette perte est due surtout à la projection de particules métalliques (visibles sur la fig. 15) accompagnant probablement la formation de nitrures de tungstène.

L'étude spectrographique de l'azote excité dans l'arc au tung-

stène tel que nous l'avons réalisé, a révélé l'existence de *l'azote atomique* (Ni) par l'apparition de trois groupes de raies nouvelles, qui ont fait l'objet de ces recherches.

Le spectre d'arc de l'azote (atome neutre Ni) n'a été obtenu que dans ces dernières années. R. RUDY (55) signale un nouveau spectre de raies appartenant à l'azote neutre. O. S. DUFFENDACKE, R. A. WOLFE (56) étudient le spectre émis par un arc à bas voltage dans un mélange d'hélium et d'azote. Ils obtiennent de nouvelles

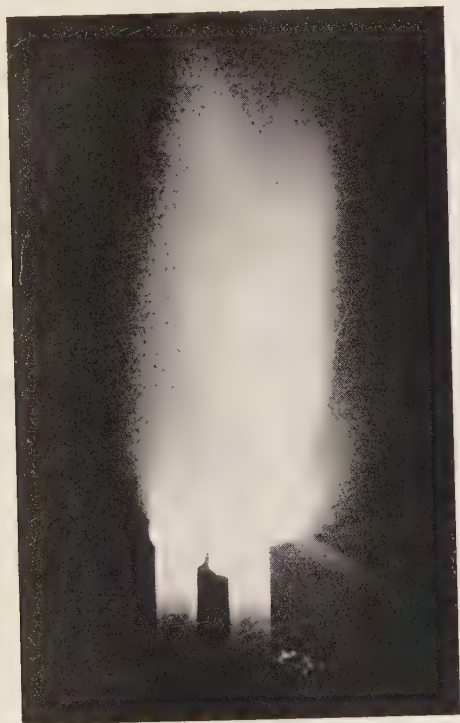


FIG. 15. — « Flamme » d'azote atomique.

raies intenses attribuées à la dissociation importante de l'azote, dissociation favorisée par les atomes excités d'hélium, conformément à la théorie de l'arc à bas voltage. O. E. ANDERSON et K. MORE (57) reproduisent ce spectre dans l'arc à bas voltage pour des mélanges azote-néon, azote-argon sous faible pression.

Le spectre d'arc que nous avons obtenu est celui de l'azote pur sans l'excitation d'un gaz monoatomique (He, Ne, Ar.).

Exposons rapidement les résultats de cette étude:

1. — Spectre de raies du tungstène

Dans les conditions d'excitation envisagées ($I=20$ à 5 amp. $V=100$ v.) les observations faites dans les régions voisines des électrodes mettent en évidence une émission de raies nombreuses attribuées au tungstène. D'après les récents travaux de KIESS et MEGGERS (58) le spectre d'arc (W_I) et le spectre d'étincelle (W_{II}) du tungstène se confondent pour les rayonnements compris entre λ 6445,15 et λ 1895 Å ; on ne peut séparer ces deux spectres que par la différence d'intensité des raies principales.

L'identification de ces raies et la comparaison qualitative de leur intensité permet de rattacher le spectre observé au *spectre d'arc du Tungstène* (W_I).

Pour les observations faites dans les régions éloignées des électrodes (régions peu éclairantes et plus froides de la flamme) seules les raies intenses du spectre d'arc persistent, principalement :

λ 5224,68 (10) (*); 5053,30 (10); 4843,83 (9); 4680,52 (8); 4302,12 (8); 4008,76 (10).

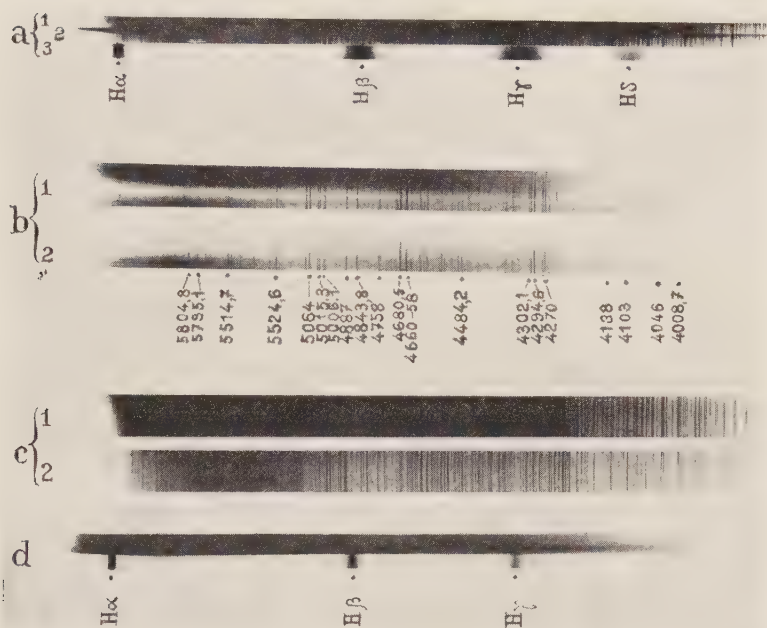
Il n'a pas été possible d'observer pour ces régions de la flamme le spectre de bandes de l'azote indiquant une émission moléculaire (comme on aurait pu s'y attendre).

2. — Spectre d'incandescence et spectre continu dû aux atomes métalliques

Les électrodes émettent un spectre continu d'incandescence, dont l'intensité, maximum vers 6.000 Å, décroît régulièrement vers les petites longueurs d'onde pour disparaître vers 4.300 Å. De plus, dans le voisinage des électrodes (3 à 4 mm.) on observe un second spectre continu de nature différente, qui se prolonge

(*) Les valeurs entre parenthèses indiquent l'intensité des raies.

PLANCHE I



Spectres a. — Observés pour la région située entre les deux électrodes de tungstène et au niveau des sommets.

Conditions d'excitation : $I=56-60$ amp. $V=110$ volts.

a 1 — arc dans l'air,

a 2 — arc dans l'azote pur,

a 3 — arc dans l'hydrogène pur.

Spectres b. — Etude des spectres continus de l'arc dans l'azote.

b 1 — L'image de l'électrode recouvre le tiers de la hauteur de la fente du spectrographe. On observe :

— le spectre continu limité d'incandescence;

— le spectre continu des vapeurs de W, qui se prolonge vers les petites longueurs d'onde.

b 2 — A quelques millimètres du sommet de l'électrode, le spectre continu des vapeurs de W seul subsiste. Les raies marquées appartiennent au spectre d'arc du tungstène.

Spectres c — Etude des spectres continus de l'arc dans l'air.

c 1 — Pour les régions voisines des électrodes, spectre continu intense dû aux atomes de W, recouvrant toute la hauteur de la bande.

c 2 — Pour les régions éloignées des électrodes, l'intensité de ce spectre continu, diminue.

Spectre d. — Arc dans l'hydrogène.

L'image de l'électrode recouvre la moitié de la hauteur de la fente du spectrographe. On observe seulement le spectre continu d'incandescence.

vers les petites longueurs d'onde bien au delà du spectre continu d'incandescence, en conservant une intensité sensiblement constante malgré la grande dispersion du spectre pour cette région (pl. I; spectres b). Ce deuxième spectre continu peut être attribué soit à l'atome métallique (W_1) (54) soit à l'atome de gaz (N_1). Afin de préciser sa nature, il a fallu provoquer la formation de vapeurs métalliques de plus en plus denses par excitation de l'arc dans des mélanges en proportions variées d'hydrogène et d'azote, puis dans l'air.

La « flamme » dans l'air ($I=46-50$ amp.) provoque une perte en tungstène de l'ordre de 2,5 gr./min. par électrode; dans ce cas, le spectre continu (planche I, spectres c) envisagé, très intense, recouvre toute la hauteur de la bande photographique et il se prolonge vers les petites longueurs d'onde, avec une intensité constante. Ce spectre diminue d'intensité avec la densité des vapeurs métalliques et disparaît pour l'arc dans l'hydrogène pur (planche I, spectre d) pour lequel la perte en métal est nulle. Ces essais nous conduisent à admettre que ce spectre continu appartient aux atomes de tungstène (W_1).

3. — Spectre d'arc de l'atome d'azote

L'étude spectrographique de l'arc au tungstène dans l'azote a permis de mettre en évidence deux spectres.

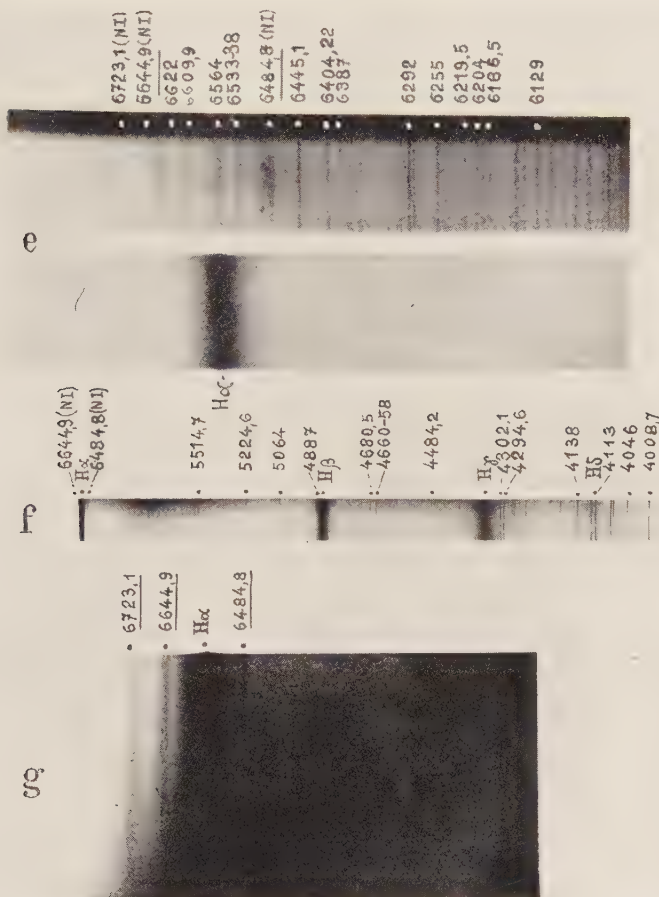
- a) un spectre de raies;
- b) un spectre continu d'une nature nouvelle rattaché aux raies.

a) *Spectre de raies* (59).

Ce spectre, situé dans le rouge (autour de $H\alpha$) se produit pour toutes les conditions d'excitation et surtout pour les excitations poussées ($I=46-50$ amp.).

La détermination des raies nouvelles a été faite par enregistrement microphotométrique (fig. 16) des portions intéressantes du spectre, au microphotomètre LAMBERT et CHALONGE (60). Les raies du tungstène préalablement identifiées ont servi de raies de repérage. Le calcul nous a permis d'identifier trois groupes de raies appartenant à l'atome d'azote neutre, d'après les travaux rappelés plus haut.

PLANCHE II



Spectre e. — Etude du spectre de l'azote atomique.

Agrandissement ($\times 8$) de la région H α du spectre a2 (Planche I).

On observe :

- les trois groupes de raies dus à l'atome d'azote neutre (indiqués par la raie la plus intense);
- les spectres continus accompagnant ces raies et strictement limités à celles-ci.

Spectre f. — Etude de l'arc dans l'ammoniaque.

On observe :

- les quatre premières raies de la série de Balmer;
- les raies de l'azote atomique (Ni);
- les principales raies d'arc de l'électrode (W).

Spectre g. — Etude de l'arc dans l'ammoniaque.

Agrandissement ($\times 6$) de la région H α du spectre f, montrant les trois groupes de raies de l'azote atomique λ 6484,8; 6644,9; 6723,1.

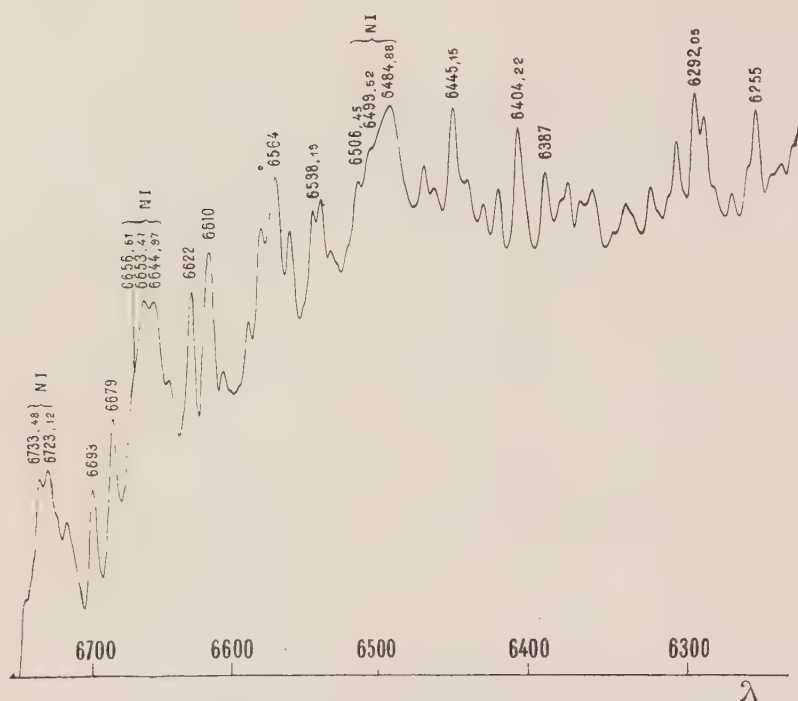


FIG. 16. — Enregistrement au microphotomètre LAMBERT et CHALONGE du spectre obtenu par excitation de l'azote dans l'arc au tungstène (spectre a2, planche I). En abscisses sont marquées les longueurs d'onde et en ordonnées les valeurs proportionnelles au log. de l'intensité; l'opacité croît quand on s'éloigne des abscisses.

	λ	Duffendack et Wolfe	
		λ	i
1 ^{er} Groupe	6484,2	6484,88	9
	6491,3	6491,28	3
	6499,5	6499,52	3
	6506,9	6506,45	
2 ^e Groupe		6644,97	9
	6646,6	6646,52	2
	6656,8	6653,41	5
		6656,61	1
3 ^e Groupe	6726,6	6723,12	9
	6735,5	6733,48	6

Les valeurs de λ des raies du premier groupe ont été calculées par interpolation par rapport aux raies repères du tungstène, tandis que pour celles du deuxième et troisième groupe la détermination n'a pu être faite que par extrapolation, ce qui explique la différence de 2 à 3 Å obtenue entre nos valeurs et celles de DUFFENDACK et WOLFE.

Ces groupes de raies apparaissent très nettement pour les observations faites au niveau des sommets des électrodes (planche II, spectre e); leur intensité diminue quand on s'éloigne de ce niveau, pour disparaître avec les raies faibles du tungstène.

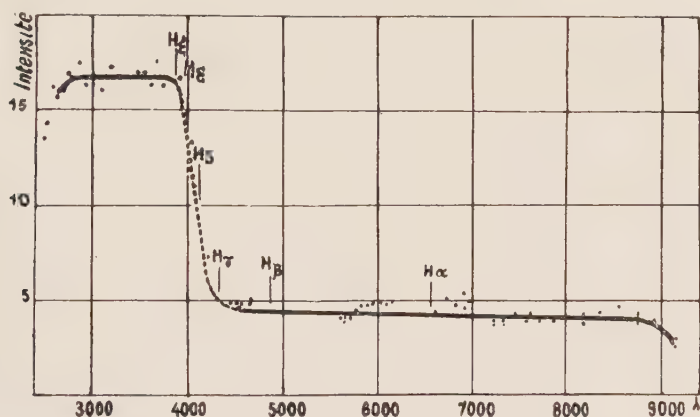


FIG. 17. — D'après CHALONGE (Thèse, 1934).

Répartition de l'énergie dans le spectre continu de l'atome d'hydrogène.

b) Spectre continu accompagnant le spectre de raies d'arc de l'azote.

Dans les conditions d'excitation les plus poussées ($I=55-60$ amp.) et pour les régions très voisines des électrodes, chacun des groupes de raies caractérisant le spectre d'arc de l'azote, est accompagné d'un spectre continu bien limité (50 à 60 Å d'étendue). Ce spectre continu paraît être d'une forme nouvelle. Il est permis de penser qu'il appartient également à l'atome d'azote; il ne présente cependant aucune analogie avec le spectre continu de l'atome d'hydrogène étudié récemment.

D'après les résultats connus pour l'hydrogène (fig. 17), le

spectre continu atomique lié à la série de Paschen commence aux dernières raies de cette série (vers λ 8800 Å) et se prolonge jusqu'aux trois premières raies de la série de Balmer. L'intensité de ce spectre continu est constante et voisine de 5. D'autre part, le spectre continu lié à la série de Balmer suit la raie H ζ et se prolonge dans l'ultra-violet jusque vers 2850 Å avec une intensité constante mais différente de celle du spectre continu précédent, elle est de l'ordre de 15,4.

Par contre les spectres continus observés par excitation de l'azote accompagnent les trois groupes de raies (pl. II, fig. e), et sont strictement limités à ces raies, de plus leur intensité est sensiblement constante pour chacun des groupes.

Comme ce spectre a été observé pour l'azote pur, dans les conditions d'excitation poussée et pour les régions les plus chaudes de l'arc, nous pensons que ce nouveau spectre continu appartient aussi à l'atome neutre d'azote.

En résumé, l'excitation de l'azote dans l'arc au tungstène provoque la dissociation de ce gaz suivant le schéma $N_2 \rightarrow 2N$ (atomes neutres) caractérisée par trois groupes de raies. Dans les conditions d'excitation plus poussées et pour des régions très voisines des électrodes, à chacun des groupes de raies se superpose un spectre continu que nous attribuons aussi à l'atome d'azote. Ce spectre continu disparaît quand on s'écarte des électrodes ou quand on diminue le régime de l'arc.

III. — ETUDE DE L'ARC DANS L'AMMONIAQUE ET LES MELANGES D'HYDROGENE ET D'AZOTE

L'excitation de l'ammoniaque par ce dispositif expérimental met en évidence (planche II, spectres f et g) :

- a) les raies les plus intenses du spectre d'arc du tungstène;
- b) les quatre premières raies de la série de Balmer; à ce spectre se superpose le spectre continu lié à la série de Paschen.
- c) les trois groupes de raies dus à l'atome d'azote :

6484,88.....	(1 ^{er} groupe)
6644,97.....	(2 ^e groupe)
6723,12.....	(3 ^e groupe)

Il faut donc admettre un double mécanisme de dissociation. D'abord la décomposition de l'ammoniaque en ses éléments : azote et hydrogène, puis la dissociation de ces éléments en atomes :



Dans ces conditions, l'ammoniaque agit comme un mélange préalable de ses éléments. L'étude des mélanges $\text{N}_2 + n\text{H}_2$ (avec $n=1, 3$ et $1/3$) a donné les résultats prévus. Dans aucun cas (NH_3 ou $\text{N}_2 + n\text{H}_2$) nous n'avons pu obtenir le spectre continu accompagnant les groupes de raies, observé dans le cas d'excitation de l'azote pur.

IV. — ETUDE DE L'ARC DANS L'AIR

L'arc dans l'air a été réalisé d'une part afin de déterminer la nature du spectre continu décrit plus haut (v. p. 42) et qui a été attribué aux vapeurs de tungstène. D'autre part pour étudier l'influence des éléments de l'air sur la formation du spectre de raies de l'azote atomique.

L'amorçage direct de l'arc dans un courant d'air, sous faible débit, présente des difficultés; nous avons préféré faire jaillir l'arc directement dans l'air entre les deux électrodes rapprochées de 2 mm. en procédant de la manière suivante: on excite d'abord

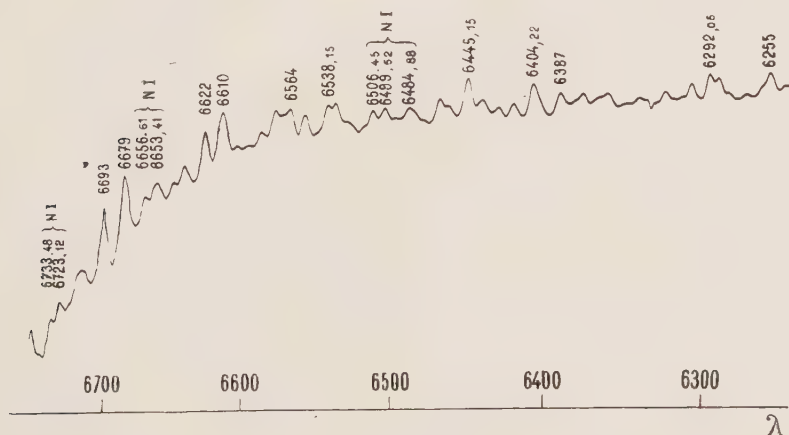


FIG. 18. — Enregistrement du spectre de l'air entre électrodes de tungstène (spectre a1, planche I) au microphotomètre de LAMBERT et CHALONGE.

l'arc avec l'azote, quand son régime est devenu stable, ce qui a lieu au bout de quelques secondes de marche. Le courant gazeux est coupé, l'arc continue à jaillir dans l'air. On est certain de la disparition de toute trace d'azote provenant de la bouteille par le changement de couleur (couleur blanche et très vive de la « flamme ») et le crachement violent de l'arc (arc rageur). Il y a usure très rapide des électrodes (2,5 gr./min. par électrode) avec projection de parcelles d'oxyde jaune WO_3 ; l'usure inégale des électrodes augmente encore l'instabilité de l'arc, il persiste cependant assez longtemps pour qu'il soit possible de l'étudier dans ses différentes parties.

Dans un tel arc on observe :

- a) les raies très nombreuses émises par les électrodes (W_1).
- b) les trois groupes de raies dues à l'azote atomique neutre, mais d'intensité beaucoup plus faible que celles obtenues dans l'arc à l'azote pur ou les mélanges préalables d'azote et d'hydrogène.

La courbe photométrique (fig. 18) montre ces résultats.

CHAPITRE IV

**FUSION DU FER
DANS LA « FLAMME » D'AZOTE ATOMIQUE**

L'étude spectrographique de l'arc va permettre d'expliquer la formation des nitrures de fer par fusion.

Dans ce but, du fer Armco en fils de 3 et 1 mm. de diamètre a été fondu dans les diverses flammes d'azote et d'hydrogène étudiées plus haut. Les échantillons obtenus ont été analysés chimi-



× 200

FIG. 19. — Attaque NO_3H à 3 % en solution alcoolique.
Fusion du fer Armco dans la flamme d'hydrogène atomique ($\text{N}_2=0,01$ %).
Cristaux de ferrite.

quement et étudiés par les méthodes métallographiques (micrographie, dilatométrie, thermomagnétisme).

1° Fusion dans la flamme d'hydrogène atomique

Le fer fondu dans la flamme d'hydrogène atomique (micrographie fig. 19) montre la structure grossière de la ferrite, l'ab-

sence complète de la structure caractéristique des nitrures de fer. L'analyse chimique donne pour les échantillons fondus par le dard une teneur maximum en azote de l'ordre de 0,01 %, pour les fusions dans le panache jusqu'à 0,02 %.

2° Fusion dans la « flamme » d'azote atomique

Dans les flammes renfermant de l'azote, la micrographie comme l'analyse chimique révèlent des teneurs en azote atteignant 0,40 % (micrographies figures 20 et 21) (arc dans l'azote pur), ces teneurs sont influencés par les conditions d'excitation. Le tableau suivant résume nos essais.

Conditions de fusion ($V = 100-110$ v.)	N_2 •%	Observations micrographiques
Flamme d'hydrogène atomique (25-50 amp.)	0,012-0,017	structure grossière de ferrite
Flamme d'azote atomique (26-30 amp.)	0,24 -0,28	Fe_4N +braunite
— — (52-56 amp.)	0,36 -0,38	grande quantité de braunite
Flamme NH_3 (32-35 amp.)	0,11 -0,12	Fe_4N
Flamme $N_2 + 3H_2$ (en volume) (30-32 amp.)	0,10 -0,11	Fe_4N
Flamme $N_2 + H_2$ (en volume) (23-25 amp.)	0,09 -0,10	Fe_4N
— — (30-32 amp.)	0,11 -0,12	Fe_4N
Flamme $3N_2 + H_2$ (en volume) (30-32 amp.)	0,13 -0,14	Fe_4N
— — (50-55 amp.)	0,15 -0,16	Fe_4N +braunite

C'est dans la « flamme » d'azote pur que la fixation d'azote est maximum; pour les mélanges ($N_2 + nH_2$) ou pour l'ammoniaque, l'hydrogène dissocié doit agir pour favoriser la décomposition des nitrures.

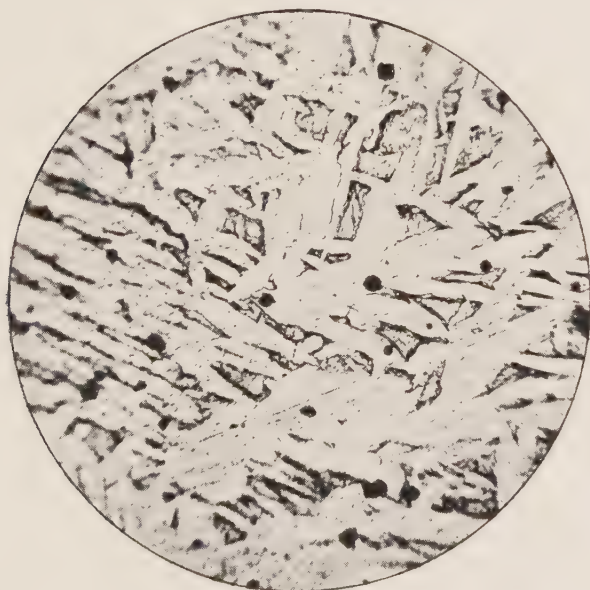
Une remarque faite pendant la fusion du fer est en faveur de notre théorie de la dissociation de l'azote : l'opérateur a de très grandes difficultés pour fondre des fils de 3 à 4 mm. de diamètre, ceci ne peut être dû qu'à la dissociation de N_2 qui absorbe 169.400 calories, d'après HEZBERG et SPONER (*).

(*) La chaleur de dissociation de N_2 est encore mal connue. R. C. JOHNSON (1927) a indiqué 263.000 cal. (11,4 volts); celle que nous donnons provient des dernières déterminations (Zeit. physik B. 26, 1934, p. 1).



× 200

FIG. 20. — Fusion du fer Armco dans la « flamme » d'azote atomique ($\text{N}_2=0,37$ %); solution α +braunite.



× 1.000

FIG. 21. — Détail de la braunite de l'échantillon précédent.

Pour obtenir des échantillons aussi homogènes que possible pour les analyses chimiques et les études dilatométriques, il a fallu fondre des fils fins (1 et 2 mm. de diamètre) ou fondre des fils de diamètres plus importants en plusieurs passes.

DISSOCIATION DE L'HYDROGENE ET DE L'AZOTE MOLECULAIRES

Il est possible d'expliquer la faible teneur en azote des échantillons fondus dans la flamme d'azote atomique (maximum 0,40 % N_2) par la grande stabilité de ce gaz sous l'effet de la température.

Voici comparativement les valeurs de la dissociation de l'hydrogène ($H_2 \rightarrow 2H$) et de l'azote ($N_2 \rightarrow 2N$) d'après les plus récents travaux.

La fraction de dissociation (x) pour ces deux gaz est donnée par :

$$x = \sqrt{\frac{K_p(T)}{K_p(T) + 4P}}$$

déduite de :

$$K_p(T) = \frac{(p_1)^2}{p_2}$$

P la pression totale ($P = p_1 + p_2$);

p_1 et p_2 les pressions partielles de l'hydrogène ou de l'azote à l'état atomique et moléculaire.

Les valeurs de la constante d'équilibre $K_p(T)$ se calculent d'après les expressions :

$$\log. K_p(T) = -\frac{22.025}{T} + 1,5 \log. T - \frac{1}{4.572} F. \left(\frac{6.140}{T} \right) + 0,797$$

pour l'hydrogène et :

$$\log. K_p(T) = -\frac{45.188}{T} + 1,5 \log. T - \frac{1}{4.572} F. \left(\frac{3.800}{T} \right) + 1,643$$

pour l'azote.

Le tableau qui suit donne la fraction de dissociation en fonction de la température et pour la pression atmosphérique, on remarquera que la dissociation de l'azote se fait à une température supérieure de 2.000° à celle de la dissociation de l'hydrogène.

T° K	Log K_p (T)		Fraction de dissociation x	
	Hydrogène	Azote	Hydrogène	Azote
2.000	—5,287	—16,073	$1,127.10^{-3}$	$4,597.10^{-9}$
2.500	—2,956	—11,448	$1,660.10^{-2}$	$9,445.10^{-7}$
3.000	—1,390	— 8 349	0,100	$3,344.10^{-5}$
3.200	—0,897	— 7,380	0,175	$1,020.10^{-4}$
3.500	—0,263	— 6,130	0,346	$4,304.10^{-4}$
3.700	—0,106	— 5,408	0,492	$9,88 .10^{-4}$
4.000	0,587	— 4,462	0,702	$2,937 .10^{-3}$
4.500	1,253	— 3,164	0,904	$1,309.10^{-2}$

En ne faisant pas intervenir l'action refroidissante du jet gazeux, on trouve pour la température de l'arc au tungstène $T=3700^{\circ}$ K sensiblement, une dissociation ne dépassant pas 10^{-3} pour l'azote, tandis que pour l'hydrogène, 50 % du gaz se trouve à l'état atomique.

La réaction donnant le nitrure de fer par fusion peut s'écrire



TROISIÈME PARTIE

CHAPITRE V

PROPRIETES ET DISSOCIATION DES NITRURES

Propriétés des nitrures de fer

Le nitrure Fe_4N cristallise dans le système cubique à faces centrées, l'atome d'azote occupant le centre du cube ($1/2, 1/2, 1/2$) et les atomes de fer les sommets du cube et le centre des faces.

Le côté du cube élémentaire égal à $3,86 \text{ \AA}$, d'après OSAWA et IWAIZUMI (62) permet de déduire pour la *densité du nitrure* Fe_4N la valeur de $6,57$. Pour G. HAGG (4), il existe une région d'homogénéité très étroite γ' ($5,70 \text{ \%}$ — $5,90 \text{ \% N}_2$), comprenant le nitrure Fe_4N , dans laquelle le côté du réseau cubique varie de $3,779 \text{ \AA}$ ($\text{N}_2=5,70 \text{ \%}$) à $3,790 \text{ \AA}$ ($\text{N}_2=5,90 \text{ \%}$). D'après ce réseau, la *densité de ce nitrure* est $6,228$.

Le nitrure de fer Fe_2N cristallise dans le système *hexagonal compact* à base centrée. Les paramètres du cristal élémentaire sont :

$$a = 2,743 \text{ \AA} \quad c/a = 1,57 \quad (\text{d'après OSAWA et IWAIZUMI});$$

$$a = 2,767 \text{ \AA} \quad c/a = 1,596 \quad (\text{d'après G. HAGG}).$$

La densité de ce nitrure calculée d'après les dimensions de ces réseaux serait :

$$\delta = 5,02 \quad (\text{réseau de OSAWA et IWAIZUMI});$$

$$\delta = 4,786 \quad (\text{réseau de G. HAGG}).$$

Pour les échantillons de fer nitrurés dont la teneur en azote est supérieure à $11,10 \text{ \%}$ d'azote, il se forme une phase ζ à *réseau rhomboédrique* à base centrée de dimensions :

$$a = 2,758 \text{ \AA} \quad b = 4,819 \text{ \AA} \quad c = 4,419 \text{ \AA}$$

dans lequel les quatre atomes de fer ont pour ordonnées :

$$000; 1/2 \ 1/2 \ 1/2; 1/2 \ 1/6 \ 1/2; 0 \ 2/3 \ 1/2.$$

Propriétés électriques et magnétiques

L'influence de l'azote sur les propriétés électriques et magnétiques de l'acier a été étudiée principalement par HJ. BRAUNE (II) (63) et W. KOSTER (64) qui indiquent une augmentation de la résistivité de l'acier avec la teneur en azote ($C=0,08\%$ $N_2=0,027\%$ $\rho=10,837\omega/\text{cm}$ $C=0,08\%$ $N_2=0,267\%$ $\rho=14,340\omega/\text{cm}.$).

D'après JOUKOF (65) les composés définis d'azote avec les métaux, seraient isolants tandis que leurs solutions solides seraient conductrices. En ce qui concerne les propriétés magnétiques l'influence de l'azote serait semblable à celle du carbone à savoir que la saturation diminue avec la teneur en azote, mais le magnétisme rémanent et la force coercitive augmentent.

W. KOSTER d'autre part a étudié le vieillissement magnétique de l'acier, c'est-à-dire l'affaiblissement des propriétés magnétiques avec le temps, en fonction de sa teneur en azote.

DISSOCIATION DES NITRURES DE FER

L'étude des conditions de stabilité des nitrures de fer présente un intérêt industriel incontestable; de plus en ce qui concerne nos recherches, elle doit justifier les méthodes thermophysiques employées pour l'étude du diagramme fer-azote (Chapitre VI). La dissociation des nitrures de fer est signalée par de nombreux auteurs et pour les différentes conditions de chauffage. N. TCHJEWESKY (II) (66) admet qu'à la température de 1.200°C et à l'air la dissociation est complète. A. FRY (III) (67) constate un début de dissociation dans le vide dès la température de 400°C , elle est complète vers 800°C .

Pour les échantillons renfermant beaucoup d'azote ($N_2>6\%$) le mécanisme de la dissociation serait le suivant :



se produisant à température peu élevée (*), puis



aux températures beaucoup plus élevées; cette dernière réac-

(*) En particulier G. CHARPY et BONNEROT ont étudié la dissociation du nitrure Fe_2N en présence de H_2 ou de N_2 . Ils constatent la transformation $\text{Fe}_2\text{N} \rightarrow \text{Fe}_4\text{N}$ dès 350°C dans H_2 et dès 550°C dans N_2 sous la pression atmosphérique (C. R. Acad. des Sciences, 158 (1914), p. 994.)

tion est d'autant plus lente que la teneur en azote de l'échantillon est plus faible.

De nombreux auteurs ont mis à profit la réaction (1) pour obtenir des échantillons à teneur variable en Fe_4N .

Pour justifier l'emploi des méthodes thermo-physiques dans la suite de nos études, nous avons contrôlé rapidement la stabilité des nitrures de nos échantillons dans les limites de température exigées par les essais. Dans ce but les essais suivants ont été entrepris :

a) chauffage des échantillons en forme de barreaux dilatométriques (50 mm. de long, 4 mm. de diamètre) suivant des cycles thermiques $0^\circ\text{--}950^\circ\text{--}0^\circ\text{C}$ avec des vitesses de refroidissement variables (à l'air et dans le four), la durée du chauffage étant de 3 à 4 heures.

b) chauffage des échantillons sous forme de copeaux fins jusqu'à 1270°C .

c) fusion rapide des échantillons par chacune des flammes oxy-acétylénique, oxy-hydrique, et d'hydrogène atomique.

Les résultats de ces essais se résument comme suit :

a) Deux barreaux renfermant au départ 0,20 % et 0,09 % d'azote, après avoir subi sept cycles thermiques suivant les conditions fixées plus haut, ont donné à l'analyse des teneurs de 0,18 % pour le premier et 0,08 % pour le second échantillon (soit une perte de l'ordre de 10 %).

Cet essai montre la stabilité relativement grande des échantillons dilatométriques à faible teneur en azote que nous nous proposons d'étudier. Cette stabilité permet d'appliquer sans objections les méthodes thermo-physiques pour l'étude du système fer-azote.

b) Deux échantillons ($\text{N}_2 = 0,20\%$ et $0,15\%$) réduits en copeaux fins ont été chauffés dans un four jusqu'à la température de 1270°C , pendant une heure; l'analyse a montré la décomposition totale des nitrures.

Un échantillon de forme cylindrique de 10 mm. de diamètre, chauffé dans les mêmes conditions, a montré au microscope la disparition presque complète des cristaux en lamelles, sauf au

centre de la pièce où on retrouve les traces de quelques feuillets de nitrures.

Ces résultats confirment ceux de N. TCHJEWKY.

c) Des échantillons en forme de barreau fondus rapidement dans la flamme oxy-acétylénique et dans les flammes hydrogénées ont donné les résultats suivants :

Flamme de fusion	N ₂ avant fusion	N ₂ après fusion
Oxy-acétylénique.....	0,17 %	0,08 %
	0,18 %	0,11 %
Oxy-hydrique.....	0,20 %	0,03 %
Hydrogène atomique.	0,20 %	0,02 %

Ce dernier essai montre l'influence de l'hydrogène sur la dissociation des nitrures, ceci nous a incité à étudier théoriquement l'action de l'hydrogène sur le nitrure Fe_4N , étude pouvant présenter un intérêt industriel par la fabrication des électrodes de soudure à dégagement d'hydrogène.

En comparant l'ensemble des résultats de ces essais, il est permis de penser que la stabilité des nitrures dépend de nombreux facteurs :

Teneur en azote de l'échantillon;

Etat physique de l'échantillon : copeaux fins ou solide compact;

Température et temps de chauffage ou de fusion;

Vitesse de solidification de l'échantillon fondu,

Nature du milieu ambiant: air, CO , H_2 , H .

ETUDE DE LA DISSOCIATION DU NITRURE Fe_4N EN PRESENCE D'HYDROGENE

Les travaux récents (61) donnent pour la chaleur de formation du nitrure Fe_4N la valeur de 4.460 cal., celle de Fe_2N serait de 3.940 cal. (68). Ces données ont permis à LEHRER et

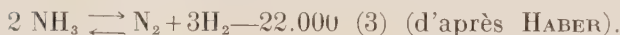
SHUN-ICHI-SATOH (61) d'étudier les conditions de formation des nitrures à l'état solide (fer-NH₃).

De ce qui précède on peut envisager la réaction de dissociation du nitrure Fe₄N à l'état solide et en présence de l'hydrogène comme une réaction d'équilibre :



dont la constante d'équilibre K_p (T) est fonction de la température seule.

La réaction (1) est déduite des deux équations :



Par application du théorème de NERNST, SATOH a déterminé la valeur de la constante d'équilibre K'_p (T) de la réaction (2)

$$\log. K'_{p_N} (T) = - \frac{4891}{T} + 1,75 \log. T - 4,91,58.10^{-5} T + 2,60$$

De même HABER donne pour l'équilibre de l'ammoniaque la constante d'équilibre K''_p (T) :

$$\log. K''_{p_{\text{NH}_3}} (T) = - \frac{4196}{T} + 5,0176 \log. T + 20,12.10^{-5} T - 3,72.10^{-7} T^2 - 4,20$$

La constante de la réaction d'équilibre K_p = K''_p : K'_p est par suite égale à :

$$\log. K_p (T) = - \frac{2305}{T} + 3,2676 \log. T + 2,1174.10^{-5} T - 3,72.10^{-7} T^2 - 6,80(4)$$

Si on désigne par (x) la fraction de dissociation de l'ammoniaque en hydrogène dans (1), avec les pressions partielles p₁ et p₂ (P = p₁ + p₂); il reste (1-x) NH₃ non dissocié.

La constante d'équilibre K_p (T) est donnée par $K_p(T) = \frac{(p_1)^3}{(p_2)^2}$.

avec $p_1 = P. \frac{3x}{2+x}$ et $p_2 = P. \frac{2(1-x)}{2+x}$

permettant de déduire la valeur de K (T) en fonction de x

$$K_p (T) = P. \frac{27 x^3}{4 (2+x) (1-x^2)}$$

Les fractions de dissociation (x) en fonction de la température sont données par le tableau qui suit pour $P=1$ atm.

T° K	log K_p (T)	K_p (T)	x
500°	-2,59075	$3,87 \cdot 10^{-2}$	0,05
600°	-0,42710	0,267	0,341
700°	0,50151	3,173	0,590
800°	1,22627	16,83	0,755
1000°	2,44326	277,50	0,900
1200°	3,3450	2214	0,950
1500°	4,38039	24010	0,97
1800°	5,16157	145065	0,98

Sur le diagramme (fig. 22) la courbe I représente la dissociation x en fonction de la température; comparativement nous

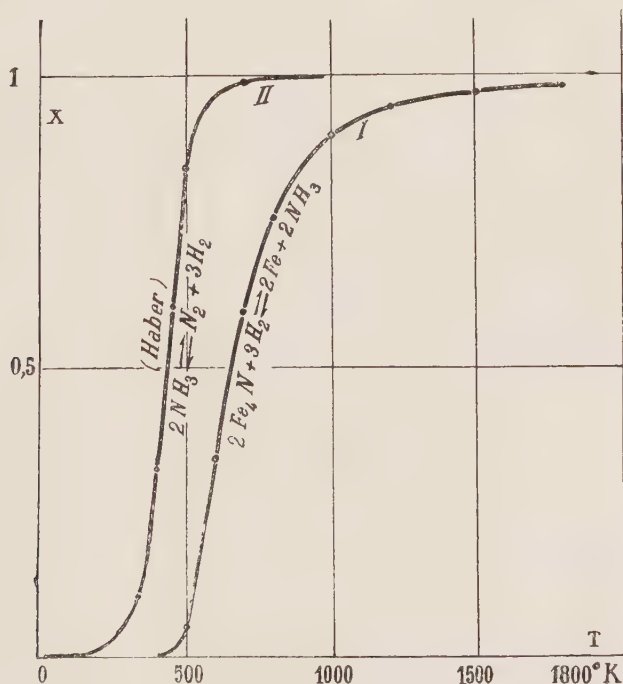


FIG. 22. — Dissociation du nitrure Fe_4N en présence de l'hydrogène.

avons tracé celle de la dissociation de NH_3 donnée par HABER (Courbe II).

La courbe I montre que la dissociation du nitrure Fe_4N en présence d'hydrogène commence dès la température de 500°K , s'accélère entre 600° et 1.000°K . Au point de fusion du fer, 1.800°K , la décomposition des nitrures est presque totale.

L'équation d'équilibre (1) ne s'applique que pour les réactions à l'état solide (équilibre univariant pour $P = C^{\text{te}}$).

Dans le cas d'une fusion du fer nitruré en présence de flammes hydrogénées la variance augmente d'une unité; la constante d'équilibre n'est plus celle écrite en (4). Les réactions d'équilibre se compliquent aussi du fait de la dissociation d'une partie de l'hydrogène moléculaire, ce qui introduit une nouvelle valeur pour la chaleur de dissociation.

Comme application pratique de ces réactions on peut envisager la préparation des électrodes à dégagement d'hydrogène par enrobages spéciaux.

Des essais ont été faits en enrobant le fer Armco d'une couche mince de cellulose. Après fusion à l'arc dans l'air la teneur en azote dans le métal fondu n'a pas excédé 0,02 %, valeur du même ordre que celle d'un échantillon semblable fondu dans une atmosphère d'hydrogène. Pour une même épaisseur d'enrobage « neutre », la teneur en azote du métal fondu dans les mêmes conditions serait de 0,12 à 0,13 %.

CHAPITRE VI

ETUDE DU SYSTEME FER-AZOTE

Les études ayant permis d'établir le diagramme fer-azote ont été conduites par trois méthodes d'investigation différentes:

- 1° méthodes d'analyse thermique;
- 2° méthode purement micrographique;
- 3° méthode spectrographique aux rayons X.

1. — Méthodes d'analyse thermique

J. H. ANDREW (69) le premier, applique la méthode thermique à l'étude des échantillons renfermant 0,25 à 0,30 % d'azote, obtenus par nitruration sous pression du gaz (1.000 atmos.) à la température de 1.600° C.

SAWYER (II) (70) étudie des échantillons de fer électrolytique réduits en poudre et nitrurés par l'ammoniaque. Plus récemment R. HENSEL et LARSEN (III) (71) utilisent l'analyseur thermique CHEVENARD pour l'étude des échantillons nitrurés par fusion à l'arc d'une part et par l'ammoniaque d'autre part. Les résultats de ces études peuvent se résumer comme suit :

a) l'azote abaisse le point de transformation A3 (910° C) du fer;

b) l'azote donne lieu à la formation d'un eutectoïde (sol α - Fe_4N) pour la concentration de 1,70 % d'azote et la température de 620° C. (SAWYER).

c) l'azote est soluble partiellement dans la solution α (environ 0,08 % N_2); cette solubilité est constante jusqu'à la température A3 (SAWYER).

d) l'azote provoque une variation du coefficient de dilatation du fer au delà de 600° C. (HENSEL et LARSEN).

e) le point de Curie A2 du fer (765° C), n'est pas affecté sensiblement par la variation de la teneur en azote de l'éprouvette (HENSEL et LARSEN).

Les critiques formulées contre ces méthodes sont de deux ordres (72) :

- hétérogénéité des échantillons nitrurés par l'ammoniaque;
- instabilité des nitrures de fer aux températures élevées.

2. — Etude purement micrographique

Pour tracer le diagramme fer-azote, FRY cherche, d'une part à déterminer l'influence de la température et du temps sur la pénétration de l'azote dans le fer, et entreprend d'autre part l'étude micrographique des différents constituants formés (3).

Le diagramme de FRY, quoique incomplet, a le mérite d'avoir fait entrevoir les possibilités industrielles du procédé de « nitruration ».

L'auteur admet deux composés définis de fer et d'azote : Fe_4N et Fe_2N , et arrive aux résultats suivants :

- a) l'azote abaisse le point de transformation A3 du fer;
- b) le nitrure Fe_4N forme pour la concentration de 1,50 % et la température de 580°C ., l'eutectoïde 1 (sol α - Fe_4N) qu'il nomme *braunite*;
- c) il y a solubilité de l'azote dans la solution α , variable avec la température; pour la température eutectoïde (580°C .), cette solubilité maximum est égale à 0,50 % d'azote; à la température ambiante, elle n'est plus que de 0,015 %.
- d) la présence de l'azote abaisse légèrement le point A2 (740° au lieu de 765°C); de plus le nitrure Fe_4N possède un point de transformation magnétique pour 480°C .

3. — Etude spectrographique aux rayons X

S. EPSTEIN, H. CROSS, E. GROESBECK et J. J. WYMORE (72) admettent trois composés de fer et d'azote : Fe_6N , Fe_4N , Fe_2N . Les travaux les plus importants entrepris dans cette voie sont ceux de G. HAGG (4) qui ont permis de préciser le diagramme de FRY pour les régions riches en azote.

L'étude s'est portée sur du fer en poudre réduit par l'hydrogène, puis nitruré par l'ammoniaque.

G. HAGG fait ressortir d'abord l'impuissance de la méthode pour l'étude des échantillons à faible teneur en azote. Les recherches de l'auteur se ramènent à la détermination de trois phases γ' , ε et ζ contenant :

- le nitruie Fe_4N dans le domaine très étroit γ' (5,70 à 5,90 % N_2) et au-dessous de la température de 600° C.
- le nitruie Fe_2N dans la phase ε (8,20 à 11,10 % N_2).
- une solution solide homogène ζ au delà de 11,20 % d'azote.

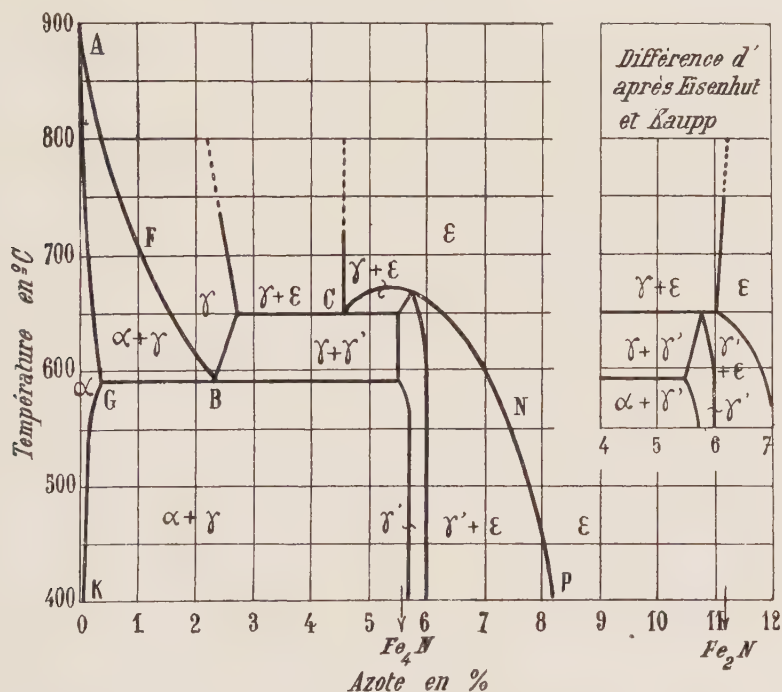


FIG. 23. — Le diagramme fer-azote d'après LEHRER (1930).

★
★★

Le diagramme fer-azote admis à l'heure actuelle résulte de l'ensemble de ces travaux complétés par ceux plus récents de EISENHUTT et KAUPP (6) (méthode aux rayons X) et de LEHRER (5) (méthode magnétique). Les deux diagrammes proposés (fig. 23) diffèrent très légèrement l'un de l'autre pour la

région comprise entre 5 et 6 % d'azote, pour laquelle EISENHUTT et KAUPP signalent l'existence d'une transformation péritectique, tandis que LEHRER trouve un eutectoïde. Les études micrographiques de W. KOSTER (64) tendent à prouver l'existence d'un eutectoïde II, par suite à admettre dans le diagramme de LEHRER.

Ce diagramme est constitué par les solutions solides α , γ , γ' et ε .

La solution solide α est délimitée par la courbe AG et la droite AK; le maximum de solubilité du nitruure Fe_4N dans la phase α pour la température eutectoïde (591°C) est en G, concentration de 0,40 % d'azote. D'après FRY, la concentration en azote de ce point serait égale à 0,50 %.

La saturation en azote à la température ambiante serait, d'après KOSTER, de l'ordre de 0,001 % (valeur indiquée par FRY : 0,015 %).

L'eutectoïde I (sol. α - Fe_4N) ou braunite, se forme en B ($t_B = 591^\circ\text{C}$) pour la concentration de 2,25 % d'azote.

La courbe AFB indique la limite de saturation du nitruure Fe_4N dans la phase γ .

La deuxième solution solide γ' située dans la zone très étroite (5,70—5,90 % N_2) renferme le nitruure Fe_4N (5,88 %).

L'eutectoïde II se forme en C ($t_C = 650^\circ\text{C}$) pour la concentration de 4,50 % d'azote.

La courbe CNP limite le domaine à deux phases $\gamma' + \varepsilon$; pour la température de 400° , en P, la saturation de γ' dans ε atteint 8,20 % d'azote.

*
* *

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU DIAGRAMME FER-AZOTE

La région du diagramme qui intéresse particulièrement les procédés de fusion envisagés se trouve limitée supérieurement aux concentrations très faibles en azote : 0,20 % pour la nituration par fusion à l'arc ordinaire et 0,40 % par fusion dans la « flamme » d'azote atomique.

D'après l'exposé qui vient d'être fait, toutes les études entreprises jusqu'ici ont eu pour but de préciser surtout les par-

ties du diagramme riches en azote qui intéressent le procédé industriel de « nitruration ».

Les premières observations faites sur des échantillons nitrurés par fusion à l'arc ont montré un désaccord avec les diagrammes proposés, surtout avec celui de FRY pour le domaine pauvre en azote ($N_2 \leq 0,40 \%$).

G. HAGG avait montré l'impossibilité d'appliquer la méthode spectrographique aux rayons X aux échantillons à faible teneur en azote obtenus par nitruration à l'ammoniaque. M. WESTGREN (*) a confirmé ce résultat sur nos échantillons obtenus par fusion à l'arc et renfermant jusqu'à 0,20 % d'azote. Sur les radiographies de ces échantillons seule la phase α apparaît.

Nous avons été amenés à reprendre l'étude du système fer-azote par les méthodes thermo-physiques (dilatométrie et thermomagnétisme). Les résultats fournis par la méthode dilatométrique ont permis de tracer un nouveau diagramme fer-azote qui diffère notablement de celui de FRY. Ce diagramme a été contrôlé par l'étude micrographique des échantillons, après divers traitements thermiques (Chapitre VII).

Les objections présentées contre les méthodes d'analyse thermique :

- hétérogénéité des échantillons;
- dissociation des nitrures aux températures élevées ne se justifient plus.

En effet, les échantillons nitrurés par fusion à l'arc sont parfaitement homogènes. Quand à la dissociation du nitrure Fe_4N , nous avons montré dans le chapitre précédent l'influence des différents procédés de chauffage sur cette dissociation. En particulier, pour les conditions thermiques de notre étude, la décomposition du nitrure peut être considérée comme nulle.

I. — Etude dilatométrique du nitrure de fer

Le dilatomètre différentiel optique CHEVENARD, dont la description a été donnée par de nombreux mémoires (73), a été utilisé.

(*) Nous remercions tout particulièrement M. WESTGREN, dont l'autorité en la matière est bien connue, d'avoir bien voulu examiner lui-même ces échantillons.

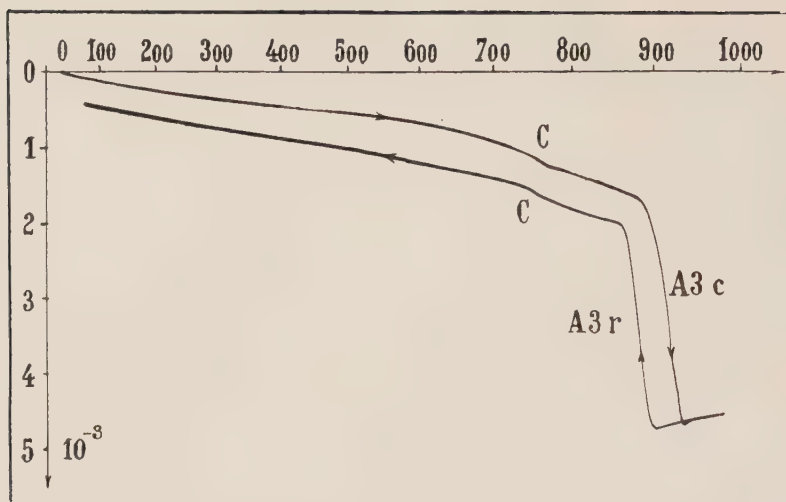


FIG. 24. — Courbe dilatométrique du fer Armco ($C=0,02\%$, $N_2<0,01\%$)
 $A3c$ et $A3r$, transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ située à $910^\circ C$.
 C point de Curie du Fe_α .

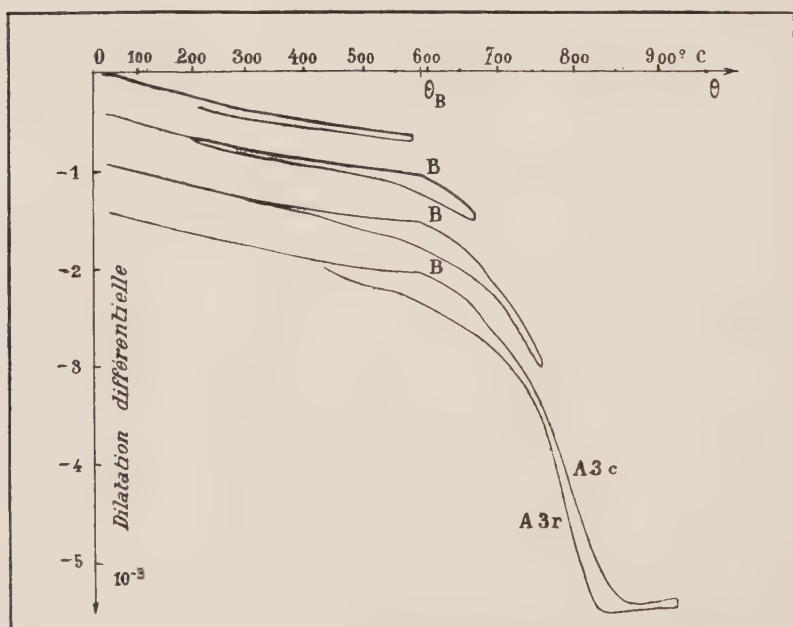


FIG. 25. — Cycles dilatométriques de l'échantillon d6, nitruré
 par l'ammoniaque (teneur moyenne $N_2=0,38\%$).
 L'anomalie B à $590^\circ C$ correspond à l'existence de la braunite (sol $\alpha-Fe_4N$)
 dans l'échantillon.

Trois types d'éprouvettes dilatométriques ont été préparées en partant du fer Armco ($C=0,020\%$).

a) éprouvettes à teneurs croissantes en azote, obtenues par fusion à l'arc ordinaire du fil nu Armco ($N_2=0,20\%$) ou des électrodes à enrobage « neutre » avec épaisseur variable (voir diagramme fig. 11).

Ces éprouvettes ont été marquées :

d1 ($0,05\% N_2$); d2 ($0,09\% N_2$); d3 ($0,14\% N_2$); d4 ($0,20\% N_2$).

b) une éprouvette obtenue par fusion du fer Armco dans la « flamme » d'azote atomique et marquée d5 ($0,25\% N_2$).

c) une éprouvette d6, obtenue par nitruration d'un tube de fer Armco de 1 mm. d'épaisseur, par l'ammoniaque. Pour cet échantillon la teneur en azote varie de 3 % (pour les couches superficielles du tube jusqu'à $50\ \mu$) à 0,19 % (pour la couche centrale du tube). Le dosage des copeaux prélevés sur toute l'épaisseur du tube a donné 0,38 % d'azote (teneur moyenne de l'éprouvette).

Les courbes « dilatation différentielle-température » ont été tracées comparativement à l'étalon Pyros (*).

Dans quelques cas particuliers (étude du revenu), la sensibilité de la méthode a été augmentée en opposant à l'échantillon étudié un étalon en fer Armco sans azote.

A. — Etude des échantillons d3 à d6 ($N_2>0,14\%$)

Les essais dilatométriques ont été réalisés selon la méthode indiquée par MM. A. PORTEVIN et P. CHEVENARD (74), méthode qui a conduit à l'établissement des théories de la trempe (75) et du revenu des aciers (76).

Une étude dilatométrique du fer Armco a été faite (fig. 24) pour fixer la position du point de transformation A3 (910°C) et du point de Curie A2 (765°C) anomalie C de la courbe.

Pour les échantillons nitrurés, il a été tracé quatre cycles avec accroissement de la température à chaque cycle (courbes

(*) *Alliage Pyros* : acier spécial au Ni-Cr-W, étudié par P. CHEVENARD aux Aciéries d'Imphy, présentant une dilatation sans anomalies et réversibles entre -195°C . et $+1.000^\circ\text{C}$.

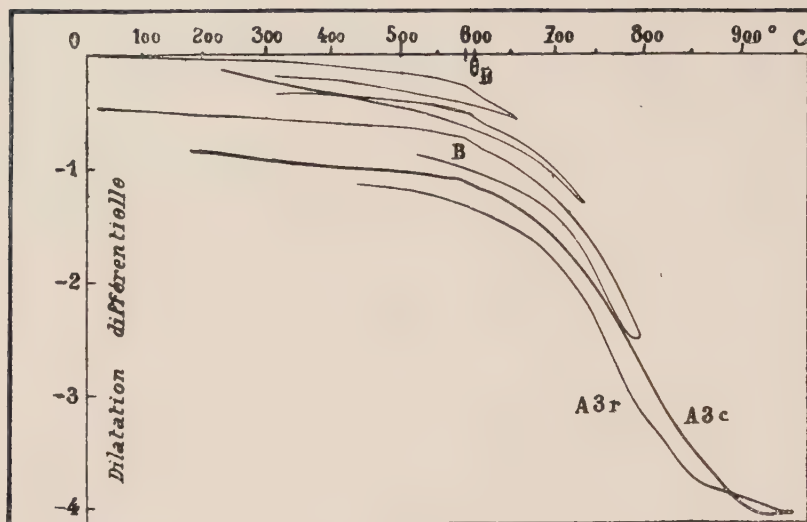


FIG. 26. - Cycles dilatométriques de l'échantillon d5 fondu par la « flamme » d'azote atomique ($N_2=0,25\%$). L'anomalie B de la braunite à 590°C indique la présence de cet eutectoïde dans l'échantillon. A3c et A3r correspondent à la transformation $\alpha \rightleftharpoons \gamma$.

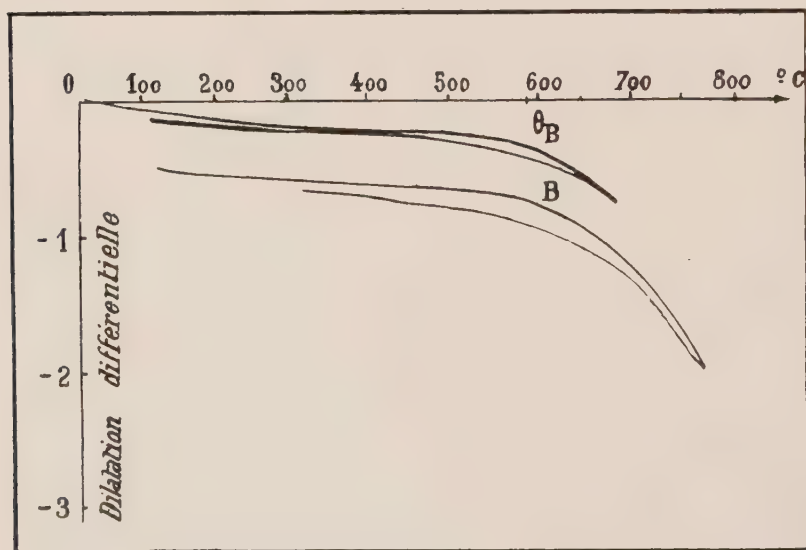


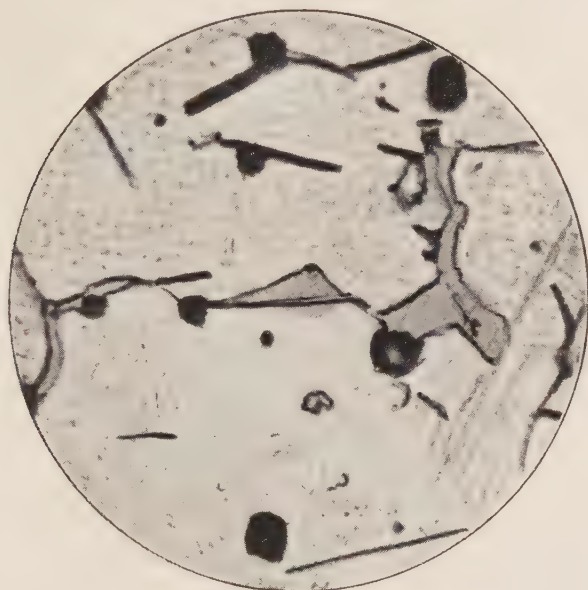
FIG. 27. — Cycles dilatométriques de l'échantillon d3 fondu à l'arc ($N_2=0,14\%$). L'anomalie est faiblement marquée.

Après sept cycles thermiques $0-950^\circ\text{C}$ de cet échantillon, le crochet B disparaît complètement.

fig. 25, 26, 27). Voici les résultats obtenus pour cette gamme d'éprouvettes :

1. Il y a apparition d'un point singulier nouveau B; (l'anomalie n'étant acceptée que si elle est réversible et si elle est reproduite sur les cycles successifs d'un même échantillon).

Ce point singulier a été défini par sa température θ_B et par la mesure de l'amplitude de l'anomalie. Les courbes des échan-



× 1.500

FIG. 28. — Attaque NO_3H à 3 % en solution alcoolique. — Micrographie de l'éprouvette dilatométrique d3 après sept cycles à 950°C . Disparition complète de la braunite ($\text{N}_2=0,13\%$).

tilons d3 (0,14 % N_2) à d6 (0,38 % N_2) ont accusé cette anomalie B pour la même température ($\theta_B 590^\circ\text{C}$), mais avec des amplitudes (b) croissantes avec la teneur en azote de l'échantillon.

Ces deux résultats :

- constance de la température de l'anomalie B,
 - accroissement de l'amplitude (b) avec la teneur en azote,
- caractérisent une ligne eutectique. Il est facile de déduire que

l'apparition de cette anomalie correspond à l'existence de la *braunite* : eutectoïde sol. α -Fe₄N.

Des essais de trempe effectués à des températures légèrement supérieures à θ_B ont confirmé ces prévisions.

2. La valeur (b) de l'amplitude de l'anomalie est fonction de la concentration en azote de l'échantillon; sa variation pour les divers cycles d'un même échantillon peut indiquer l'instabilité du nitrure Fe₄N. Or, pour les quatre premiers cycles des échantillons d3 à d6, nous n'avons pu constater aucune variation sensible de l'amplitude de B.

Pour l'échantillon d3, après sept cycles thermiques entre 0-950° C, il y a eu disparition du crochet B. L'observation micrographique de cet échantillon (micrographie fig. 28) montre également la disparition de la braunite; le nitrure Fe₄N seul subsiste.

B. — *Etude des échantillon d1 (0,05 % N₂) et d2 (0,09 % N₂)*

L'étude dilatométrique montre l'absence de l'anomalie à température constante, mais apparition de deux nouveaux points singuliers faiblement marqués B0 et B1; les températures correspondant à ces points encadrent celle de B.

Les courbes dilatométriques permettent de constater aussi que les points singuliers sont d'autant plus éloignés que la teneur en azote de l'échantillon est plus faible.

Les essais de trempe faits à partir d'une température intermédiaire entre θ_{B_0} et θ_{B_1} , montrent que les points B0 et B1 correspondent aux limites du domaine de la solution α .

Résultats de l'étude dilatométrique

Les résultats de l'étude dilatométrique peuvent se résumer comme suit :

a) le point de transformation A3 du fer (910° C) décroît quand la teneur en azote de l'échantillon augmente (résultat signalé par tous les auteurs);

b) pour les échantillons d3 à d6 (teneur en azote supérieure

à 0,14 %), il y a apparition d'une anomalie B à température constante ($\theta_B = 590^\circ \text{ C}$); l'amplitude de cette anomalie croît avec la teneur en azote;

c) pour les échantillons à plus faible teneur en azote, l'anomalie B se décompose en deux autres points faiblement marqués B0 et B1 dont les températures θ_{B_0} et θ_{B_1} encadrent θ_B , de plus, la position de ces points varie avec la teneur en azote.

Le tableau qui suit indique la température des différents points de transformation mis en évidence par cette étude permettant le tracé du nouveau diagramme fer-azote.

Echantillons	teneur en N_2 ‰	θ_{B_0}	θ_{B_1}	θ_B	θ_{A_3}
fer Armco	0,006	—	—	—	910° C
d1	0,05	550° C	750° C	—	870°
d2	0,09	580°	650°	—	845°
d3	0,14	—	—	590° C	825°
d4	0 20	—	—	590	810°
d5	0,25	—	—	590	790°
d6	0,38	—	—	590	775°

Les lieux des points B0 et B1 correspondent aux limites du domaine de la phase α ; ce sont les courbes AG et GK du diagramme de LEHRER (fig. 23). Le lieu du point B (anomalie à température constante) est la ligne eutectoïde à 590° C (ligne GB du diagramme). La valeur de la solubilité maximum de nitrure à la température eutectoïde (concentration du point G) peut être précisée par les données des courbes dilatométriques. Cette détermination a été faite (fig. 30) en portant en abscisses les teneurs en azote et en ordonnées les valeurs des amplitudes (b), de l'anomalie B, observée pour les échantillons d3 à d6. La précision de la mesure (b) a été augmentée en opérant sur des reproductions fortement agrandies de la région étudiée (fig. 29).

Les diverses valeurs de (b) s'alignent suivant une droite qui vient couper l'axe ON en N_0 , correspondant à 0,135 % d'azote, valeur pour laquelle l'amplitude de l'anomalie devient nulle. Cette concentration de 0,135 % qui marque l'apparition de l'eu-

lectoïde précise la valeur du point G. (FRY avait indiqué pour ce point la concentration de 0,50 % et LEHRER 0,40 % d'azote).

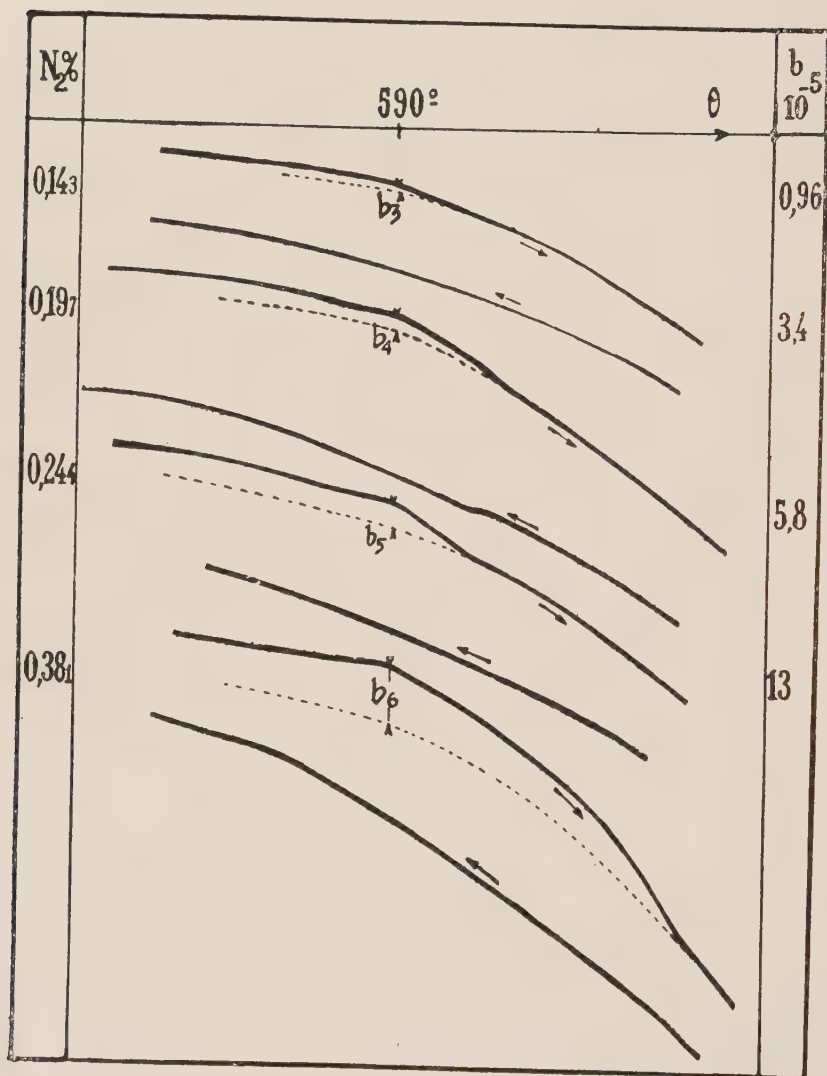


FIG. 29. — Valeur de l'amplitude b , de l'anomalie dilatométrique B , des échantillons d3 à d6

Les différentes valeurs obtenues pour N_0 , θ_B , θ_{A3} , permettent de tracer le diagramme fer-azote (fig. 31) (77) qui diffère notablement de celui de FRY (tracé en trait fin). Les observa-

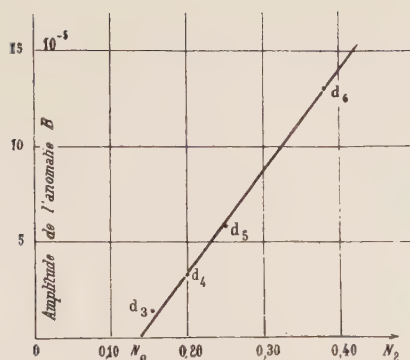


FIG. 30. — Détermination de la limite de solubilité du Fe_4N dans la sol. α à la température eutectoïde (590°C). En abscisses sont portées les teneurs en azote des échantillons étudiés et en ordonnées les valeurs de (b). Le point N_0 , d'amplitude nulle, correspond à 0,135 % d'azote (limite de solubilité de Fe_4N).

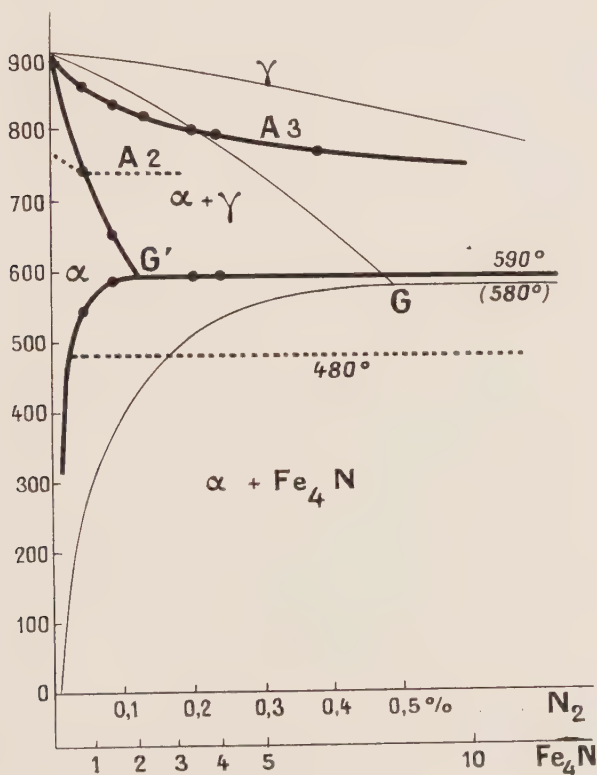


FIG. 31. — Nouveau diagramme fer-azote proposé pour la région à faible teneur en azote ($N_2 < 0,50 \%$). En trait fin le diagramme de FRY (1923).

tions micrographiques faites sur des échantillons nitrurés par fusion et traités thermiquement à températures variables concordent parfaitement avec ce nouveau diagramme comme nous le verrons dans le chapitre suivant relatif aux traitements thermiques des nitrures.

ETUDE DU REVENU DES ECHANTILLONS NITRURES

Les trempes à partir du domaine α ou γ du diagramme fig. 31 doivent donner des états hors d'équilibre renfermant en solution le nitrure Fe_4N . La température la plus faible favorisant le retour à l'état d'équilibre, peut être considérée comme la température de *revenu* des nitrures.

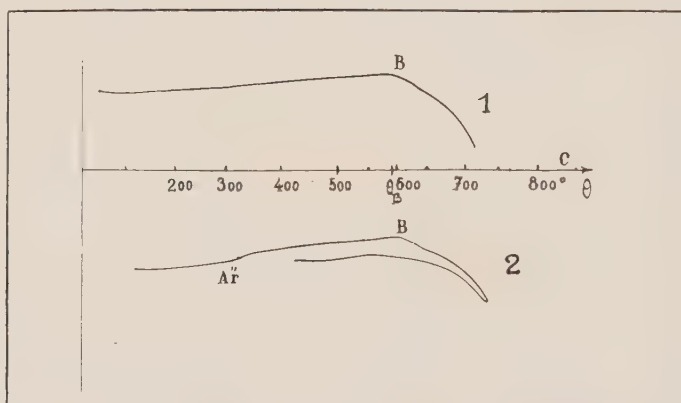
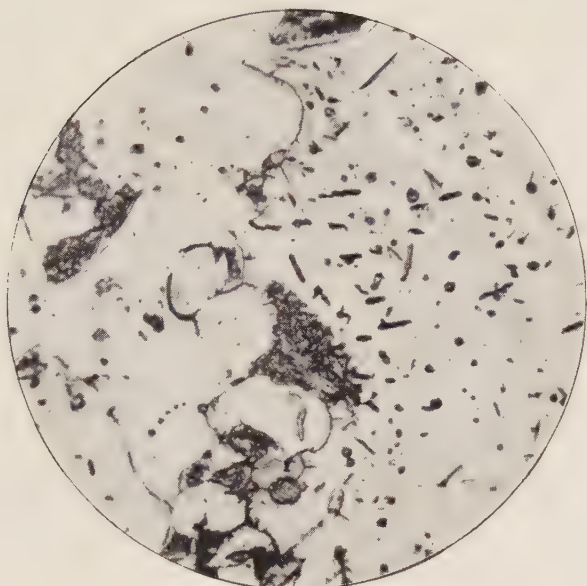


FIG. 32. — Courbes dilatométriques de l'échantillon d4 ($\text{N}_2 = 0,20 \%$) opposé à un étalon de fer Armco sans azote.

Courbe 1 : chauffage jusqu'à 720°C et refroidissement à l'air.
 Courbe 2 : le deuxième cycle après le refroidissement rapide met en évidence l'anomalie Ar'' (300°C) correspondant au revenu du nitrure. — B anomalie de la braunite.

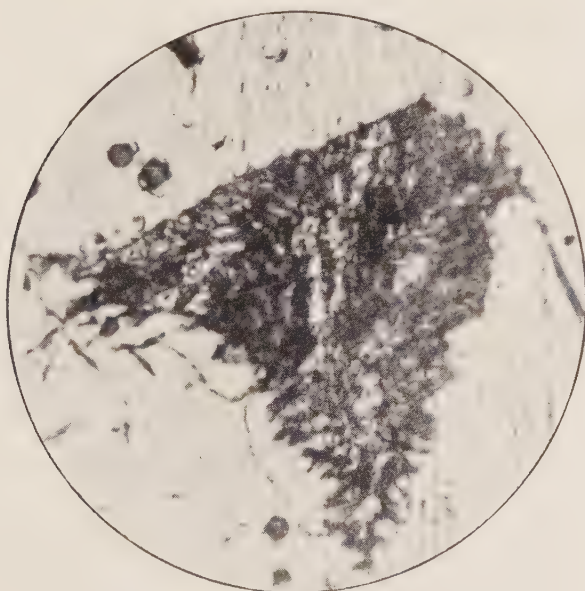
La méthode dilatométrique permet encore de préciser ce point particulier. Pour augmenter la sensibilité de la méthode, l'alliage Pyros a été remplacé par un étalon en fer Armco non nitruré. Les essais ont porté sur les échantillons d3 (0,14 % N_2) et d4 (0,20 % N_2).

L'équipage étalon - échantillon a été chauffé jusqu'à 720°C (domaine $\alpha + \gamma$), puis refroidi à l'air en retirant le four du dilatomètre (courbe 1, fig. 32). Un deuxième cycle effectué après ce refroidissement rapide accuse nettement une anomalie



× 1.000

FIG. 33. — Echantillon d4 ($\text{N}_2=0,20$ %) trempé à 850° et revenu à 300°C .
Cristaux de Fe_4N et « troosto-braunite ».



× 2.500

FIG. 34. — Même échantillon, structure fine de la « troosto-braunite ».

marquée A''r située vers 300° C (courbe 2, fig. 32) correspondant à la mise hors solution du Fe_4N , c'est la température de revenu.

Les mêmes échantillons recuits ont été trempés à l'eau à partir de 850°; un nouvel essai dilatométrique effectué dans les conditions précédentes a confirmé le résultat signalé plus haut.

Une étude micrographique des échantillons trempés à 850° et revenus à 300° C (durée du chauffage 0-300° : une heure) a montré l'apparition des deux constituants Fe_4N et braunite à structure fine (micrographie fig. 33).

Si on compare ces résultats au revenu des aciers au carbone on est conduit à penser que la *braunite de revenu* est à la braunite de recuit ce que la troostite est à la perlite. Or, la troostite se différencie de la perlite par la finesse de sa structure (78) et par une attaque plus rapide par application du même réactif.

Nous avons essayé de mettre en évidences ces mêmes caractères pour la *braunite de revenu* ou « *troosto-braunite* ». La micrographie fig. 34 montre en effet une structure plus fine de cette dernière comparativement à celle de la braunite de recuit. Le deuxième caractère distinctif à savoir : attaque plus rapide de la « *troosto-braunite* » se présente également.

ETUDE THERMOMAGNETIQUE DES NITRURES DE FER

Les courbes relatives à cette étude ont été tracées au moyen du thermomagnétomètre CHEVENARD en utilisant des échantillons du fer Armco nitrurés par fusion à l'arc et par la « *flamme d'azote atomique* ». M. CHEVENARD a donné récemment une description de cet appareil et a montré les possibilités de cette méthode d'investigation pour l'étude des points de transformation magnétique et la résolution d'un certain nombre de problèmes se rattachant directement à cette propriété: par exemple, l'étude fondamentale de la trempe et du revenu des aciers (79).

L'appareil trace en fonction de l'aimantation et de la température (I, 9) une courbe dont les anomalies, définies par la température et l'amplitude qualifient les modifications magnétiques.

L'étude des échantillons nitrurés par fusion nous a conduit aux résultats suivants :

a) la présence de l'azote dans le fer abaisse légèrement son point de Curie A2.

La température du point de Curie qui se place vers 765°C pour le fer Armco (fig. 35) diminue légèrement avec l'accrois-

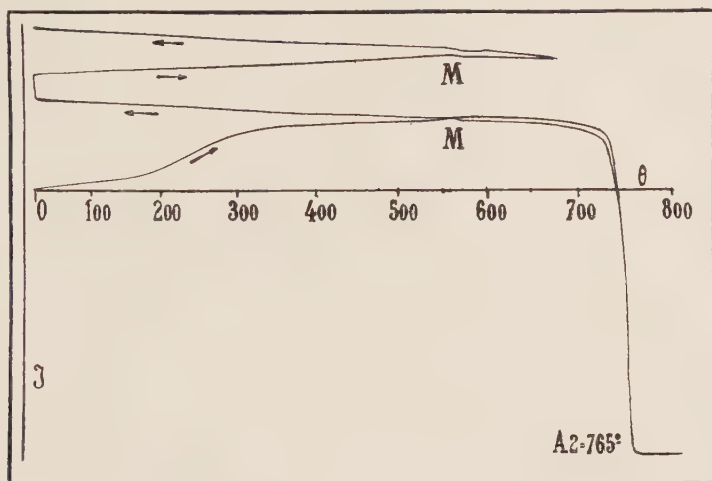


FIG. 35. — Courbe thermomagnétique du fer Armco ($C=0,02\%$).

A2 point de Curie du $\text{Fe}\alpha$ situé à 765°C .

M transformation $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ (570°C).

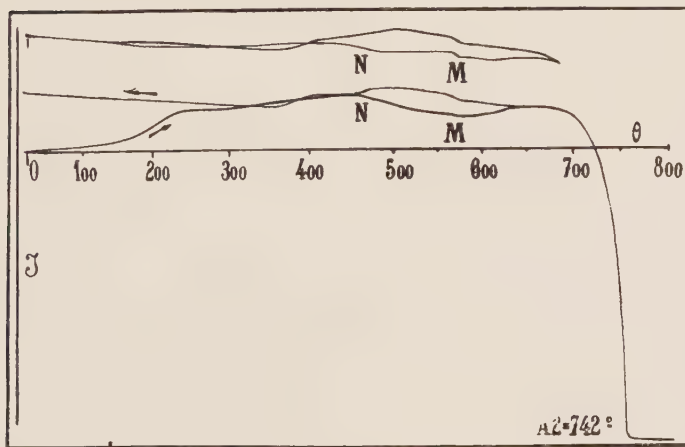


FIG. 36. — Courbe thermomagnétique de l'échantillon d4 ($\text{N}_2=0,20\%$).

A2 : point de Curie de la sol. α (742°C). M : transformation de l'oxyde magnétique (570°C). N : point de Curie du nitrure Fe_4N (480°C).

sement de la teneur en azote et devient constante à partir des échantillons d3 (0,14) et d4 (0,20 % N_2). Cette dernière température se situe à environ 740°C .

La droite A2 tracée sur le diagramme fer-azote (fig. 31) marque ce premier résultat.

b) Le nitrure de fer Fe_4N présente une transformation magnétique vers 480°C , accusée sur les courbes « aimantation-température » par l'anomalie N, parfaitement réversible (fig. 36 et 37). Cette transformation est indiquée sur le diagramme fer-azote par sa température (ligne pointillée).

Un autre point singulier M (fig. 35-36) apparaît vers 570°C , sur les courbes des échantillons nitrurés, comme sur celle du fer Armco; il est dû à la transformation $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$, de l'oxyde qui s'est formé à la surface de l'échantillon, pendant le chauffage.

Enfin, une transformation étalée est accusée sur les courbes vers 210°C , elle est due à la présence d'une très faible quantité de cémentite Fe_3C (0,30 %) de l'échantillon de fer Armco.

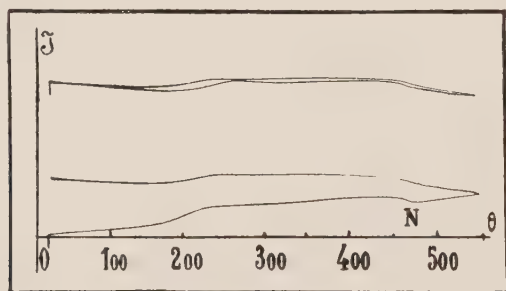


FIG. 37. — Echantillon fondu dans la « flamme » d'azote atomique ($\text{N}_2 = 0,25 \%$) N, point de Curie du nitrure Fe_4N à 480° .

Etant donnée la grande sensibilité de l'appareil thermomagnétique, M. CHEVENARD avait proposé cette méthode pour le dosage du carbone des aciers à faible teneur. Ce dosage se faisant par la mesure de l'amplitude de l'anomalie de la cémentite qui a lieu vers 210°C .

Il serait possible d'envisager également le dosage de l'azote par la mesure de l'amplitude de l'anomalie N, qui caractérise la transformation magnétique du nitrure Fe_4N .

De même cette méthode est appliquée pour l'étude de la transformation $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$, mise en évidence par le crochet M à 570° , et au dosage des oxydes magnétiques dans les mélanges complexes comme l'a montré M. G. CHAUDRON.

CHAPITRE VII

TRAITEMENTS THERMIQUES DES NITRURES

L'azote ($Z=7$) placé dans la même colonne que le phosphore ($Z=15$) et l'arsenic ($Z=33$), dans la classification de MENDELEEFF, peut exercer la même influence que ces éléments dans ses combinaisons avec le fer. De nombreuses études confirment ces prévisions; ainsi, les propriétés mécaniques caractérisant la résistance à la déformation (résistance à la traction R_t , au cisaillement R_c , à la flexion R_f , limite élastique E , dureté Δ) augmentent avec la teneur en azote. Par contre, les propriétés qualifiant la capacité de déformation (allongement $A\%$, résilience ρ , striction $\Sigma\%$) diminuent considérablement.

Les résultats obtenus par de nombreux expérimentateurs s'accordent pour le sens de la variation des propriétés mécaniques en fonction de l'azote absorbé; il nous a paru inutile de reprendre encore une fois le problème dans sa généralité. Nous nous sommes attachés surtout à l'étude des problèmes partiellement résolus et en particulier à l'étude de l'influence des traitements thermiques sur les propriétés mécaniques du fer nitruré.

Pour la région étudiée, du système fer-azote, un nouveau point de transformation du fer correspondant à la température θ_B (eutectoïde sol α -Fe₄N) a été mis en évidence.

D'autre part, nous avons constaté l'abaissement du point A3 du fer par la présence de l'azote.

Le passage par la ligne eutectoïde ne modifie pas le nombre de phases, mais la nature de l'une d'elles est changée et on se trouve en présence de deux phases $\alpha + \gamma$.



La traversée de la ligne oblique A3 diminue par contre le nombre de phases d'une unité, par suite apparition d'une phase unique γ .

Par un refroidissement rapide à partir d'une température légèrement supérieure à θ_B on doit obtenir un état trempé type *martensitique* et par refroidissement rapide à partir de A3 une hypertrempe type *austenitique*.

N'ayant trouvé aucune étude précise des constituants formés par trempe, il nous a paru intéressant de les définir et de les étudier.

Le but poursuivi ici est double :

1° Contrôler par les traitements thermiques le diagramme fer-azote que nous avons tracé dans le chapitre précédent;

2° Déterminer les caractères micrographiques et mécaniques des constituants de trempe et d'hypertrempe.

Trempe du fer nitruré par fusion

Nous considérerons, comme pour l'étude dilatométrique, les deux cas suivants : teneur en azote supérieure à 0,14 % (point G' du diagramme fig. 31); teneur en azote inférieure à 0,13 %.

I. — TENEUR EN AZOTE SUPERIEURE A 0,14 %

A l'état recuit, ces échantillons présentent deux constituants: le nitrure de fer Fe_4N et la braunite (micrographie fig. 8). La longueur des feuillets de nitrures, qui est de l'ordre de 10 μ après un recuit normal, peut augmenter en fonction du nombre de recuits et de la durée du chauffage vers 850°-900° C. Cette longueur atteint souvent 20 à 30 μ ; les nitrures sont alors visibles à faible grossissement (200 à 300 D) (micrographie fig. 38).

a) Trempe à partir du domaine à deux phases

Les échantillons trempés à partir d'une température inférieure à θ_B (590° C) conservent les deux constituants de recuit. Il y a cependant une dissolution partielle du nitrure Fe_4N dans la sol. α (micrographie fig. 39 à comparer avec la micrographie de la fig. 8).

Les trempes effectuées à partir du domaine à deux phases $\alpha + \gamma$ font disparaître totalement la braunite et les feuillets de nitrures (micrographie fig. 40). Pour les échantillons trempés à basse température (vers 600° C), la teneur en sol. γ dans le mélange $\alpha + \gamma$ est très faible; il est par suite difficile de la mettre en évidence.

On remarquera pour la micrographie 40 que la température de recristallisation n'est pas atteinte et la structure du métal fondu est conservée.

En élevant la température de trempe, tout en restant dans le domaine $\alpha + \gamma$, on augmente la proportion du constituant γ ; la structure de trempe apparaît alors comme celle représentée par la micrographie fig. 41; le fond est constitué par la sol. γ tandis que les grains de la sol. α contiennent un constituant en aiguilles du type *martensite*. Nous proposons de désigner ce nouveau constituant par le terme « *nitromartensite* » pour le différencier de la martensite ordinaire obtenue par trempe des aciers au carbone.

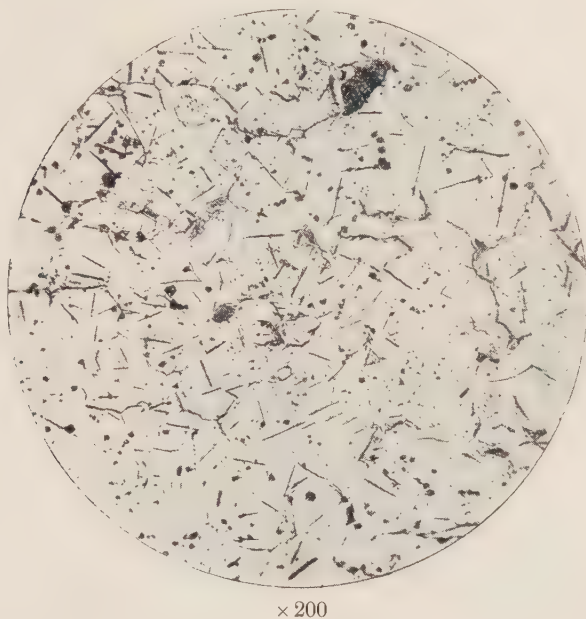
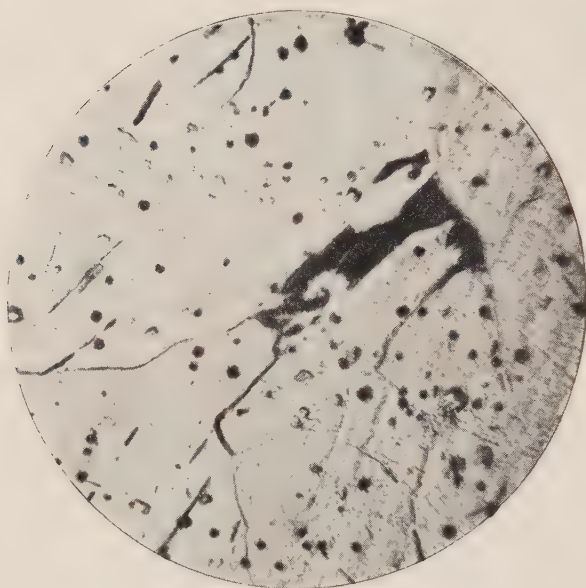


FIG. 38. — Attaque NO_3H à 3 % en solution alcoolique ($\text{N}_2=0,16$ %). Fe_4N + braunite. Gros cristaux de Fe_4N de 20 à 30 μ obtenue par recuits successifs à 900° C.

La différenciation de ces constituants a été faite par attaques au moyen du réactif à base de soude préconisé précédemment. Ce réactif colore faiblement la sol. γ , tandis que la sol. α reste intacte, c'est ce qui apparaît sur la micrographie fig. 42.

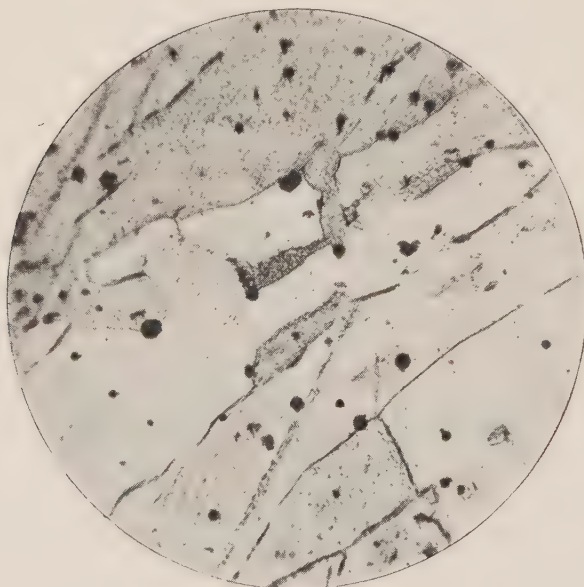
b) *Hypertrempe ou trempe au-dessus de A3*

Les trempes de ces échantillons ($\text{N}_2 \geq 0,14$ %) à partir des températures supérieures à A3, provoquent la dissolution de l'azote dans la sol. γ , et par suite l'apparition d'une phase unique



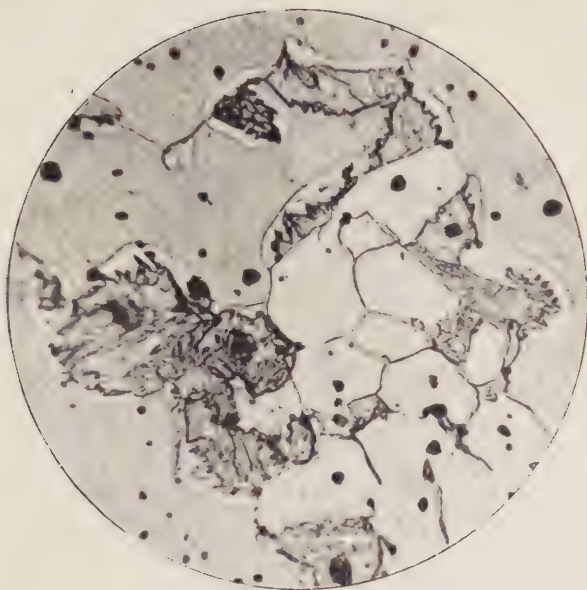
× 1.000

FIG. 39. — Trempe à 450° C dans la région à deux phases : ($\alpha + \text{Fe}_4\text{N}$)



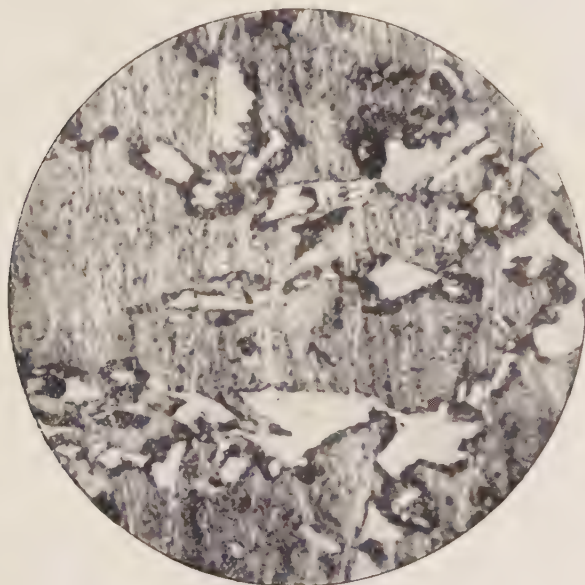
× 1.000

FIG. 40. — Trempe à 610° C. à partir du domaine à deux phases $\alpha + \gamma$
Dissolution par trempe des feuillets de nitrures.



×1.000

FIG. 41. — Attaque NO_3H à 3 % en solution alcoolique ($\text{N}_2=0,20\%$).
Trempe à 800°C . Structure de la « nitromartensite ».

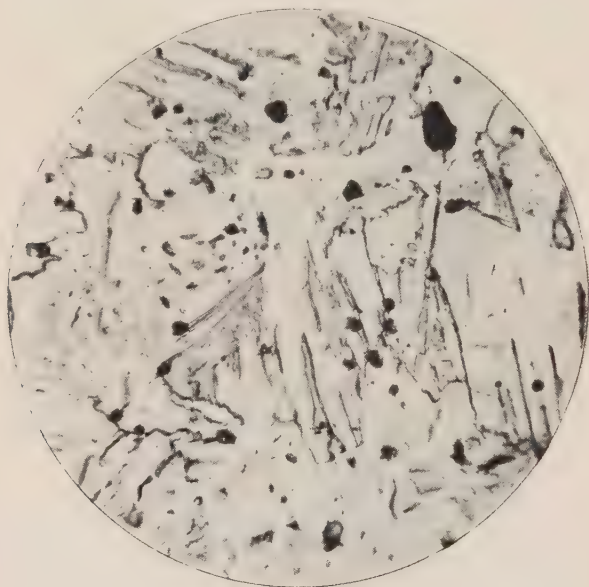


×1.000

FIG. 42. — Attaque du même échantillon trempé à 800°C par NaOH .
L'attaque met en évidence les deux constituants $\alpha+\gamma$ par la faible
coloration de γ « nitromartensite ».

ou solution solide type *austenitique* (fig. 43), que nous proposons de désigner par « *nitraustenite* » pour la distinguer de la solution solide γ au carbone.

On peut remarquer que contrairement à ce qui se produit pour les aciers au carbone ordinaire, le fer renfermant de l'azote donne par trempe à partir de 850-900° C de « *nitraustenite* » pur; il s'ensuit que le pouvoir trempant du fer et probablement



× 1.000

FIG. 43. — Attaque NO_3H à 3 % en solution alcoolique ($\text{N}_2=0,20\%$). Trempe à partir de 950° C. Solution solide unique γ ou « *nitraustenite* ».

celui des aciers renfermant de l'azote est considérablement augmenté.

On peut caractériser les trois états : recuit, trempé et hyper-trempé par les propriétés mécaniques et en particulier par la dureté.

Le nitrure de fer a une dureté voisine de celle de la cémentite (700 à 800 Brinell), il s'ensuit que la braunite a une dureté comparable à celle de la perlite (eutectoïde $\text{Fe } \alpha\text{-Fe}_3\text{C}$) des aciers ordinaires au carbone. A l'état recuit, la dureté des aciers nitrurés est fonction de la teneur en azote; cette dureté augmente de

90 Brinell (fer Armco) à 105 Brinell pour le fer Armco contenant 0,16 % d'azote.

Les essais de micro-dureté (*) faits immédiatement après trempe des échantillons à diverses températures montrent, comme on aurait pu s'y attendre, l'influence de la concentration en azote et de la température de trempe sur les propriétés mécaniques, caractérisées ici par la dureté. Les courbes du dia-

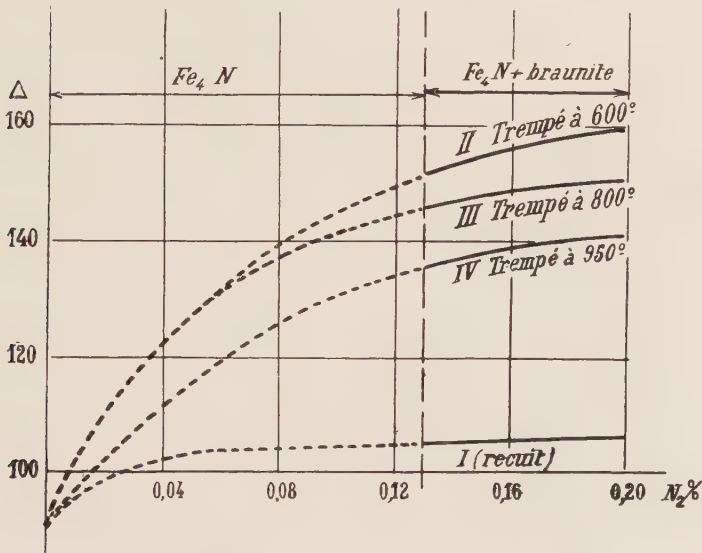


FIG. 44. — Influence des traitements thermiques sur le fer nitruré par fusion, décelée par la dureté.

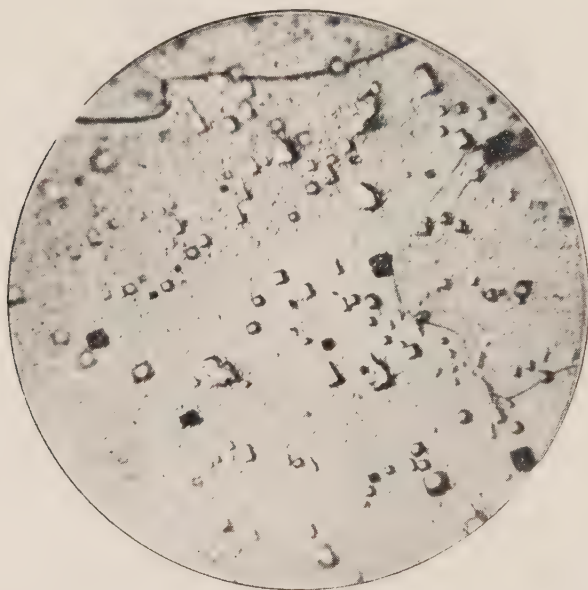
gramme fig. 44 traduisent ces résultats et permettent de déduire que la *nitromartensite* est plus dure que la *nitraustenite* (en comparant les courbes III et IV). Il est facile de conclure que la dureté doit augmenter, dans le domaine à deux phases, avec la teneur de la phase α .

(*) Par micro-billage (bille de 1,20 $\frac{m}{m}$) sous une pression de 10 kgs, les empreintes, très petites (de l'ordre de 0,2 à 0,3 $\frac{m}{m}$) sont lues au microscope : (grossissement 100 D). L'erreur commise pour les lectures ne peut dépasser un quart de division du micromètre, ce qui conduit à une appréciation de Δ à $\pm 2\%$, pour les plus petites empreintes ($\Delta = 225$ Brinell).

II. — TREMPE DES ECHANTILLONS RENFERMANT MOINS DE 0,13 % D'AZOTE

On peut, dans ce cas, par trempe à des températures comprises entre θ_B et θ_{B_1} , obtenir la dissolution complète de l'azote dans le Fe α .

Ce traitement donne lieu à la formation d'une structure à un seul constituant: solution solide α ou « *nitroferrite* » (micrographie (fig. 45). Il y a apparition, comme pour la micrographie 12 de belles figures de corrosion.



$\times 1.000$

FIG. 45. — Attaque NO_3H à 3 % en solution alcoolique ($\text{N}_2=0,05$ %).

Echantillon trempé à partir de la phase α (600°C) provoquant la dissolution du nitrure dans la sol. α et la formation de « *nitroferrite* ».

Les trempes effectuées à partir de A3 et au-dessus (900°C) donnent la solution solide « *nitraustenite* » envisagée plus haut.

La dissolution de l'azote dans les phases α et γ provoque une augmentation de la dureté. Les mesures effectuées comme pour les trempes des échantillons précédents ($\text{N}_2 \geq 0,14$ %) mettent en évidence cet accroissement (courbes en pointillés du diagramme fig. 44) en fonction de la teneur en azote de l'échantillon et de la température de trempe.

Les deux portions de courbes obtenus pour les échantillons renfermant du nitrure Fe_4N seul ($\text{N}_2 < 0,13 \%$ ou $\text{Fe}_4\text{N} + \text{braunite}$ ($\text{N}_2 > 0,13 \%$) viennent se raccorder.

INFLUENCE DE L'AZOTE SUR LE VIEILLISSEMENT DES ACIERS

La dissolution du nitrure de fer dans les phases α ou γ constitue un état sursaturé hors d'équilibre ou équilibre instable. Cet équilibre labile tend vers une stabilisation avec le temps et la température. Cette tendance au retour à l'état d'équilibre entraîne des modifications dans les propriétés mécaniques et physiques du métal; on dit alors qu'il y a *vieillessement* (*).

L'influence d'un élément tel que l'azote sur le vieillissement du fer ou des aciers peut être prévue par la forme de la courbe de solubilité du diagramme fer-azote. Quelques auteurs ont montré le rôle de l'azote pour le vieillissement des aciers (80) et en particulier W. KOSTER (64) a mis en évidence la diminution des propriétés magnétiques de l'acier (la rémanence et la perméabilité magnétique diminuent, la force coercitive et la perte par hystérésis augmentent), c'est le *vieillessement magnétique*.

L'étude systématique du vieillissement à température ambiante, en fonction de la teneur en azote de l'échantillon et en fonction du temps, a été entreprise pour des trempes provoquées à différentes températures : 450°C ($\alpha + \text{Fe}_4\text{N}$), $600-610^\circ$ ($\alpha + \gamma$) $800-810^\circ$ et $920-940^\circ$ (γ).

La variation des propriétés mécaniques a été définie par la variation de la micro-dureté qui caractérise le mieux l'ensemble de ces propriétés.

Les mesures de micro-dureté ont été faites tout de suite après trempe et à des intervalles de temps réguliers de 10 heures au début et de 24 heures vers la fin. Le temps de vieillissement a été fixé *a priori* à 10 jours, mais au bout de 3 jours, on ne constatait plus qu'un faible changement de la dureté.

Nous avons résumé ces résultats dans le tracé des surfaces

(*) Il y a aussi vieillissement après déformation mécanique; l'influence de l'azote sur le vieillissement mécanique a été étudiée.

$\Delta = f(N_2 \%, t)$ donnant la dureté en fonction de la teneur en azote et du temps, pour les différentes températures de trempe, ces surfaces sont représentées par les fig. 46 à 49.

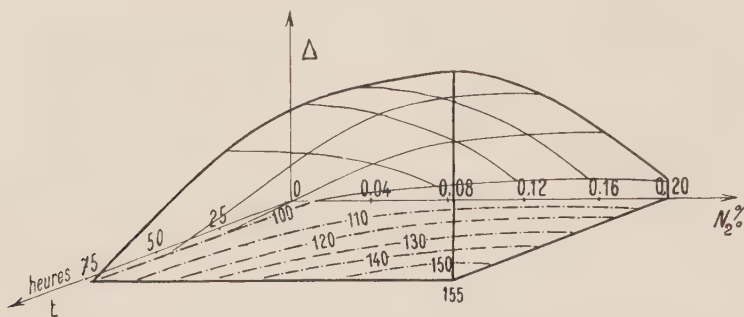


FIG. 46. — INFLUENCE DE L'AZOTE SUR LE VIEILLISSEMENT DU FER
Trempe à 450° C ($\alpha + \text{Fe}_4\text{N}$) et revenu à température ambiante
pendant 75 heures.

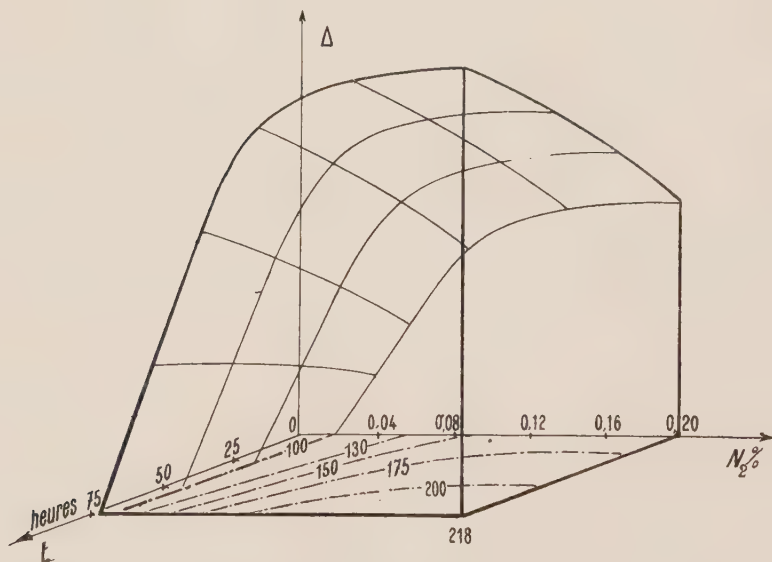


FIG. 47. — INFLUENCE DE L'AZOTE SUR LE VIEILLISSEMENT DU FER
Trempe à partir du domaine à deux phases $\alpha + \gamma$ (610° C)
et revenu à température ambiante, pendant 75 heures.

Sur le plan de base NOt nous avons tracé les courbes isoclères, projection des courbes obtenues par intersection du solide avec les plans de niveau $\Delta 100, \Delta 120, \dots$

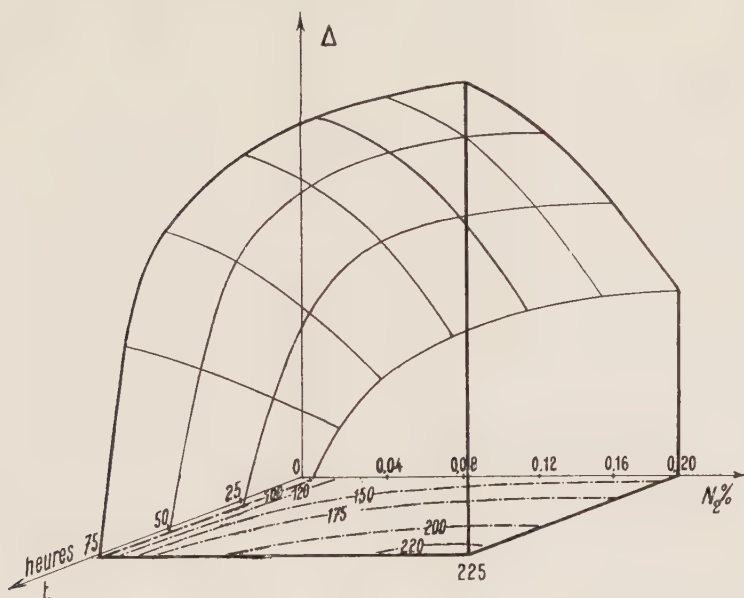


FIG. 48. — Trempe à partir du domaine à deux phases : $\alpha + \gamma$ (800°C) et revenu à température ambiante, pendant 75 heures.

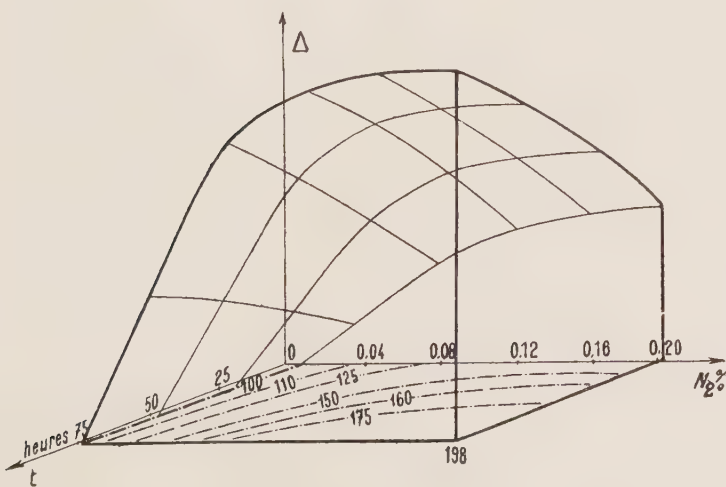
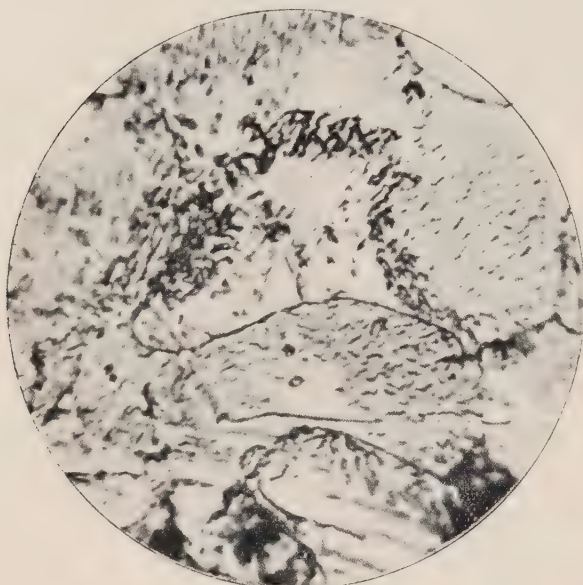
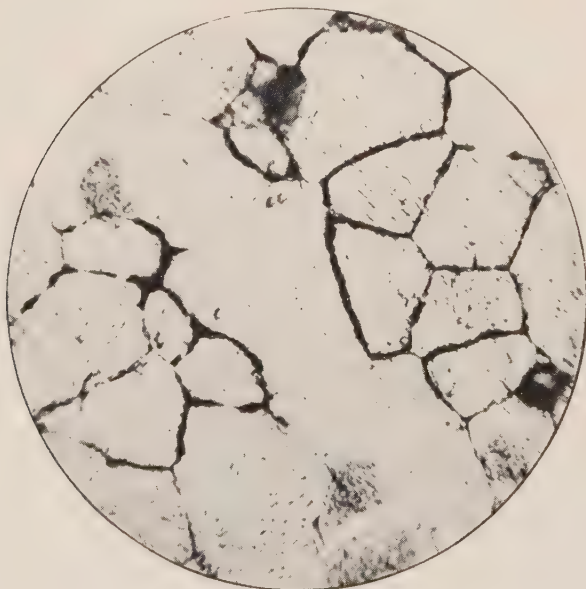


FIG. 49. — Trempe à partir de la phase γ (950°C) et revenu à température ambiante, pendant 75 heures.



× 2.400

FIG. 50. — Echantillon nitruré par fusion ($\text{N}_2=0,18$ %) et trempé à 610°C . Précipités fins intercrystallins du nitrure par revenu (10 jours à température ambiante) de la « nitroferrite » sursaturée.



× 1.500

FIG. 51. — Le même échantillon ($\text{N}_2=0,18$ %) trempé à 800°C . Précipités fins du nitrure principalement dans le réseau cristallin.

On déduit tout de suite de ces surfaces que le vieillissement le plus important est produit par les trempes à 600 et 800° C (domaine à deux phases $\alpha + \gamma$).

Le temps de vieillissement diminue considérablement quand on élève la température ambiante. Pour 300° (température de revenu), le vieillissement est spontané, elle correspond à la mise hors solution du nitru de fer et à la formation de la *troostobraunite*.

Le phénomène de vieillissement est expliqué par la précipitation de constituants très fins formés par l'élément d'addition.

Nous avons pu mettre en évidence des précipités de ce genre après un vieillissement de 10 jours, comme le montrent les micrographies fig. 50 et 51.

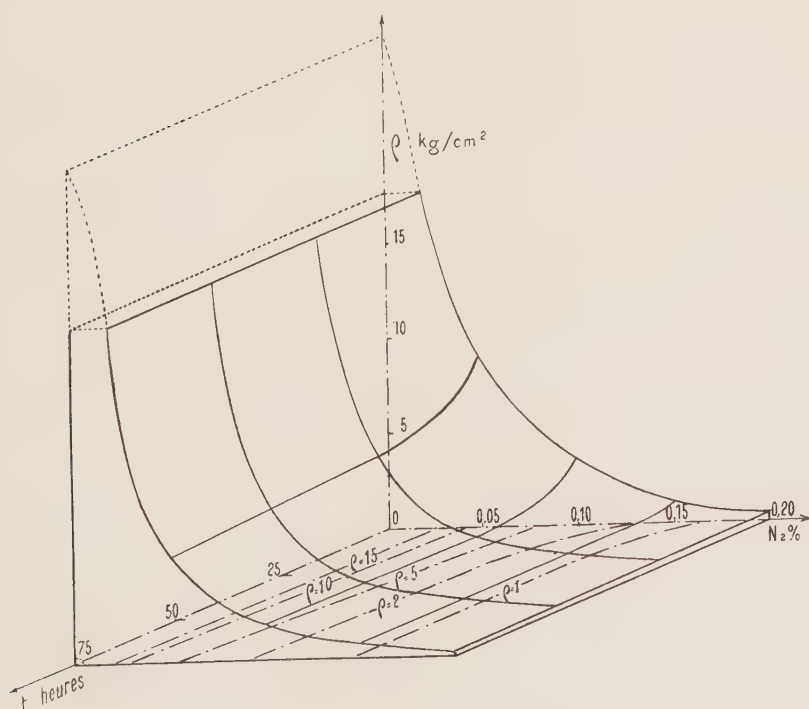


FIG. 52. — Variation de la résilience par vieillissement (à température ambiante) après trempe à 610° C, des échantillons nitrurés par fusion.

L'influence du vieillissement sur la résilience a été également contrôlée sur des échantillons à teneur variable en azote et trempés à 610°. Le tableau qui suit résume ces résultats.

Echantillons obtenus	Résilience (barreau Mesnager) kg/cm ²			
	Teneur en azote N ₂ %	Recuit à 900°	Trempé à 610° non vieilli	Trempé à 610° après 5 jours
Par fusion au chalumeau	0,02	18,20	17,35	17,50
Par fusion à l'arc, enrobage très épais	0,04	12,50	10,20	6,85
Par fusion à l'arc, enrobage épais	0,07	9,50	6,85	3,50
Fusion à l'arc, enrobage moyen	0,12	0,50	1,45	1
Fusion à l'arc, enrobage très mince	0,15	0,30	1,20	0,50
Fusion fil à l'arc, fil nu	0,20	0,25	0,25	0,20

La surface $\rho = f(N_2 \%, t)$, déduite de nos essais et représentée par la fig. 52, montre l'accroissement rapide de la fragilité avec la teneur en azote et du temps, pendant le vieillissement à température ambiante.

Sur le plan NOt, nous avons tracé les courbes de même résilience obtenues par l'intersection des plans de niveau ρ 5, ρ 10 avec le solide considéré.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

I. — L'étude des conditions expérimentales de fixation de l'azote par fusion du fer a mis en lumière les résultats suivants:

a) une absorption très faible par fusion par la flamme oxy-acétylénique (max. 0,02 % N_2);

b) une absorption beaucoup plus importante par fusion à l'arc (0,15 à 0,20 % N_2).

Cette absorption par l'arc est influencée notablement par :

— les conditions d'excitation qui peuvent faire varier la teneur en azote de 0,15 à 0,20 %;

— la nature de l'atmosphère; c'est ainsi que dans une atmosphère d'hydrogène on peut abaisser la teneur en azote à 0,01 %;

— et aussi par l'épaisseur de l'enrobage, qui amène l'absorption de 0,15 à 0,03 % d'azote avec des enrobages « neutres » très épais ($\frac{S'}{S}=1$).

Cet azote se trouve, conformément au diagramme que nous avons tracé dans la suite par voie dilatométrique, thermomagnétique et micrographique et contrôlé par l'étude de la trempe, en cristaux aplatis de formule Fe_4N séparés de la solution α ; on a également l'état eutectoïde ou *braunite* (sol. α - Fe_4N) apparaissant pour des teneurs supérieures à 0,13 % d'azote.

Les résultats obtenus nous ont conduits à l'hypothèse de l'action de l'azote atomique sur le fer à l'état liquide, pour la formation des nitrures.

II. — L'étude spectrographique de l'arc au tungstène dans l'hydrogène et l'azote a donné les résultats suivants :

Pour l'arc dans l'hydrogène : a) dans les conditions d'excitation les plus intenses, seules les quatre premières raies de la série de BALMER apparaissent; à ce spectre de raies se superpose le spectre continu atomique de PASCHEN;

b) dans quelques cas, il a été possible d'observer trois raies d'émission des électrodes, qui correspondent aux raies ultimes du spectre d'arc du tungstène (W_1).

Pour l'arc dans l'azote, nous nous sommes attachés surtout à l'étude :

a) du spectre de raies des électrodes, qui a été attribué après identification au spectre d'arc du tungstène;

b) du spectre d'arc de l'azote (N_1), caractérisé par trois groupes de raies placés autour de $H\alpha$. Ce spectre conduit à admettre

le mécanisme de la dissociation de l'azote moléculaire en atomes neutres, suivant le schéma : $N_2 \rightarrow 2N$;

c) du spectre continu de faible étendue et strictement limité aux trois groupes de raies de l'azote atomique. Ce spectre apparaît dans les conditions d'excitation les plus intenses de l'arc et au voisinage des électrodes. Nous avons été amenés à admettre qu'il est dû à une émission de l'atome d'azote.

Le fer fondu dans la « flamme d'azote atomique » contient une grande quantité de nitrures ($N_2 = 0,35$ à $0,40$ %). Cette teneur décroît avec les conditions d'excitation et avec la teneur en azote du gaz excité.

Les résultats de l'étude spectrographique confirment notre hypothèse sur la formation des nitrures de fer.

III. — L'étude du système fer-azote a été entreprise par les méthodes thermo-physiques (dilatométrie et thermomagnétisme). Au préalable, nous avons été amenés à contrôler la stabilité des nitrures de nos échantillons, pour les limites de température exigées par ces méthodes.

a) L'étude dilatométrique a permis de préciser la limite de solubilité des nitrures dans la phase α du fer à la température eutectoïde ($\theta = 590^\circ \text{C}$); cette limite a été fixée à $0,13$ % d'azote.

Le nouveau diagramme tracé, pour la région à faible concentration en azote, concorde avec les observations micrographiques.

b) L'étude dilatométrique a conduit également à la détermination de la température de revenu des nitrures ($A''r = 300^\circ \text{C}$), correspondant à l'apparition de la *troosto-braunite*.

c) L'étude thermomagnétique a permis de constater un abaissement de 20° du point de Curie du fer par la présence de l'azote. De plus, elle a montré l'existence d'un point de Curie du nitrure Fe_4N , situé vers 480°C .

d) L'étude des traitements thermiques des alliages fer-azote obtenus par fusion conduit à l'observation de nouveaux constituants de trempe et d'hypertrempe que nous avons appelés : *nitromartensite* et *nitraustenite*, par analogie aux constituants des alliages fer-carbone. Il s'ensuit que la présence d'azote rend le fer trempant.

e) L'étude du durcissement par vieillissement résultant de la précipitation de nitrure par revenu de la *nitroferrite* sursaturée par trempe, a montré l'influence de l'azote sur ce phénomène.

BIBLIOGRAPHIE

1. L. E. BENSON. — *Engineering*. **114** (1922), p. 412.
2. H. FAY. — *Chem. and Metallur. Eng.* **24** (1921), p. 289.
3. A. FRY (I.). — *Krupp. Monatshefte* (Sept. 1933), p. 137.
— *Stahl und Eisen*. **63** (1923), p. 1272.
— *Metallurgist*. (Sept. 1925), p. 140.
V. aussi Léon GUILLET. *Génie Civil*, XCI, **2, 3, 4** (1927), p. 38-60-86
4. G. HAGG. — *Nova acta regiae Soc. Scient. Upsal.*, IV, **7**, n° 1 (1928)
Stockholm, *Nature*, 1^{er} Septembre 1928.
5. LEHRER. — *Z. Elektrochem.* **36** (1930), p. 460.
6. O. EISENHÜTT et E. KAUPP. — *Z. Elektrochem.* **36** (1930), p. 392.
7. J. OWENS, J. RAMAGE et J. WATTS. — *Welding Engin.* **6** N° 4 (1921),
p. 23.
8. N. TCHJEWISKY. — *Revue de Métal.* **6** (1915), extr. p. 161.
9. J. KENT SMITH. — *The Iron Age* **114** N° 19 (1924), p. 1209.
10. B. STRAUSS. — *The Iron Age* **98** (1917), p. 432.
11. S. MILLER. — *Iron and Trade Rev.* **62** (1918), p. 713.
12. RUDER (I.). — *Gener. Elect. Rev.* **21** (1918), p. 941.
13. G. COMSTOCK. — *Amer. Inst. Min. Engin.* **43** (1919), p. 50.
14. WEBER. — *Trans. Amer. Soc. Steel Treat.* **11** (1927), p. 425.
15. H. MUNTER. — *Die Schmelzweissung*. **10** (1928), p. 169.
2, 3, 6 (1929), p. 25-45-113.
16. RAWDON, GROESBECK et JORDAN. — *Chem. and Metal. Engin.* **23**
(1920), p. 677.
17. RUDER (II). — *Chem. and Metal. Engin.* **22** (1920), p. 399.
18. R. HENSEL et E. LARSEN (I). — *Metal Progress* **20**, N° 3 (1931), p. 44.
19. J. H. PATTERSON. — *The Welder*. **4**, N° 24 (1932), p. 6.
20. H. W. GILLET. — *Metals and Alloys* (Mai 1932), p.
(Voir *Rev. des Aciers spéciaux* **7** N° 83 (1932) p. 274.)
21. PIWOWARSKY et W. KLEINFENN. — *Arch. für das Eisenhütt.* **3** (1933-
1934), p. 205.
22. P. ALEXANDER. — *Journ. Amer. Weld. Soc.* **8**, N° 9 (1929), p. 91.
23. L. W. SCHUSTER (I). — *Journ. Iron and Steel Inst.* **122**, N° 2 (1930),
p. 249.

24. A. FRY (II). — *Proceed. of the 1st Intern. Congress for the Welding of Steam. Bollers*, La Haye (Juin 1931).
25. L. W. SCHUSTER (II). — *Iron and Steel Inst.* **13** (Mai 1932).
26. R. HENSEL et E. LARSEN (II). — *Metals and Alloys* **3** (1932), p. 250.
27. R. HENSEL et A. MADDOX. — *Journ. Amer. Weld. Soc.* **11**, N° 10 (1932), p. 5.
28. Col. N. T. BELAÏEW. — *Rev. de Métal.* (1910), p. 250.
R. MEHL, Ch. BARRETT et H. S. JERABEK. — *Amer. Inst. of Min. and Metal. Eng. Techn. Publication*, N° **539** (Février 1934).
29. HENGSTENBERG et BORNEFELD. — *Krupp. Monatshefte.* **11** (1930), p. 265.
30. G. RIBAUD et D. SÉFÉRIAN. — *Chaleur et Industrie.* **167** (1934), p. 130.
31. A. REISS. — *Zeits. für physik. Chemie.* **88**, vol. 5 (1914), p. 1.
32. FOWLER et VAIDIJA. — *Proc. Royal Soc.* **132**. A (1931), p. 310.
33. A. VILLACHON. — *Thèse* (Lille 1932).
34. SIEVERTS. — *Zeits. f. Physik. Chem.* **60**. 129 (1907), p. 201.
35. RYDER. — *Ann. Physik.* (4) **6** (1901), p. 104.
VOÏT: V. LOMBARD. *Thèse* (1928). — *Rev. de Métal.* **10** (1929), p. 519.
36. J. PETREN et A. GRABE. — *Jerkont.*, **61** (1908), p. 27.
Rev. de Métal. **4** (1909), extr. p. 208.
B. MEARS et R. HUSSEY. — *Jour. Ind. Eng. Chem.* **13**, N° 11 (1921) p. 1054.
37. WUST et DUHR. — *Mitt. Kaiser Wilhelm. Inst. Eisen fors.* **2** (1921), p. 39.
38. HJ. BRAUNE (I). — *Oster Zeit für Berg. u. Hüttenwesen.* **52** (1904), p. 491.
Rev. de Métal. **4 bis** (1907), p. 665.
DE OSA. — *Rev. de Metal.* **8** (1908), p. 493.
39. L. JORDAN et F. E. SWINDELLS. — *Chem. and Metal Engin.* **27** (1922), p. 1135.
Sc. Paper, Bur. of Stand. **457** (1922).
40. B. GETZOV. — *Chimie et Industrie* **25** (1931), N° du X^e Congrès de Chimie Industrielle.
41. VITA. — *Stahl u. Eisen.* **42** (1922), p. 445.
42. SAWYER. — *Trans. Amer. Inst. Min. and Metal. Eng.* **69** (1923), p. 798.
43. TCHIJEWSKY (I). — *Journ. of Iron and Steel Inst.* **92** (1915), p. 47.
Rev. de Metal. **21** (1924), ext. p. 414.
44. GLAUSER. — *Zeit angew. Chem.* **34** (1921), p. 162.
45. P. KLINGFR (I). — *Arch. für d. Eisen.* **5** (1931-1932), p. 29.

46. R. CASTRO et A. PORTEVIN. — *Rev. de Métal.* **8**, **9**, **10**, **11** (1932), p. 414-440-492-553.
47. KLINGER (II). — *Arch. für d. Eisen.* **46** (1926).
Stahl u. Eisen (1926), p. 1245-1284-1353.
48. JORDAN et ECKMAN. — *Sc. Pap. Bur. of Stand.*, N° **514** (1925).
49. HESSENBRUCH. — *Z. Metallkunde* **29** (1929), p. 53.
DIERGARTEN. — *Arch. für d. Eisen.* **2** (1928-1929), p. 827.
50. IR. LANGMUIR. — *Journ. Amer. Chemic. Soc.* **37** (1925), p. 417.
Gener. Elect. Rev., **29** (1926), p. 153.
51. J. BRILLIÉ et E. MORLET. — *Rev. de Métal.*, **12** (1929), p. 680;
1 (1930), p. 19.
52. CHALONGE. — *Thèse* (Paris, 1933) « Recherches sur les spectres continus de l'atome et de la molécule d'hydrogène ».
53. Mlle M. HANOT. — *Journ. de Physique*, **9**, s. VI, N° 5 (1928), p. 156.
54. D. SÉFÉRIAN (I). — *C. R. Ac. des Sciences*, **198** (1934), p. 358.
55. R. RUDY. — *J. Franck. Inst.* **202** (1926), p. 658.
56. O. S. DUFFENDACK et R. A. WOLFE. — *Phys. Rev.* **34** (1929), p. 409.
57. ANDERSON et K. MORE. — *Phys. Rev.* **37** (1931), p. 1684.
58. KIESS et MEGGERS. — *Inter. Critic. Tables*. Vol. **V**, p. 319.
59. D. SÉFÉRIAN (II). — *C. R. Ac. des Sciences*, **198** (1934), p. 68.
60. CHALONGE et LAMBERT. — *Rev. d'Optique*, **10** (1931), p. 405.
61. SHUN ICHI SATOH. — *Bull. of. Chem. Soc. of Japan*, **7**, N° 10 (1932), p. 315.
62. OSAWA et IWAIZUMI. — *Sc. Rep. of Tokohu Imp. Universit.*, **18** (1929), p. 79.
63. HJ. BRAUNE (II). — *Rev. de Metal.*, **11** (1905), p. 497.
64. W. KOSTER. — *Arch. für d. Eisenhütt.*, **3** (1930), p. 553.
Arch. für d. Eisenhütt., **11** (1931), p. 537.
65. JOUKOF. — *Bull. Soc. Chim.*, **4**, X (1911), p. 159.
66. N. TCHISJEWSKY (II). — *Iron and Steel Inst.*, **92** (1915), p. 47.
67. A. FRY (III). — *Iron and Steel Inst.*, **8** (Mai 1932).
68. G. FOWLER, Ph. J. HARTOG. — *J. Chem. Soc.*, **79** (1901), p. 299.
69. J. H. ANDREW. — *Iron and Steel Inst.* (Sept. 1912).
Rev. de Metal., **10** (1913), p. 371.
70. SAWYER (II). — *Amer. Inst. Min. Metal. Eng.*, **4** (1923), p. 356.
71. R. HENSEL et LARSEN (III). — *Journ. Amer. Weld. Soc.* (1932), p. 28.
72. S. EPSTEIN, C. CROSS, C. GROESBECK et J. WYMORE. — *Bur. of Stand Journ. Research.* — Research paper, **126** (1929).
73. P. CHEVENARD (I). — *Analyse dilatométrique des matériaux*. Editeur Dunod (1929).

74. A. PORTEVIN et P. CHEVENARD (I). — *Rev. de Métal.*, **22** (1925), p. 357.
75. A. PORTEVIN et P. CHEVENARD (II). — *Rev. de Métal.*, **18** (1921), p. 717.
76. A. PORTEVIN et P. CHEVENARD (III). — *Congrès International des Mines de la Métallurgie et de la Géologie Appliquée* (Liège, 1930), p. 263.
77. A. PORTEVIN et D. SÉFÉRIAN. — *C. R. Ac. des Sciences*, **199** (1934), p. 1613.
78. Col. N. T. BELAIEV (II). — *Journ. Iron and Steel Inst.*, **2** (1931), p. 195.
79. P. CHEVENARD (II). — *Journ. de Phys. et le Radium. Série VII.* **3**, N° 6 (1932), p. 264.
80. W. KOSTER. *Zeit. Metallkunde*, **9** (1930), p. 289.
E. W. EHN. *Metal Progress*, **20**, N° 3 (1931), p. 59.
W. EILENDER, A. FRY, A. GOTTWALD. — *Stahl und. Eisen*, **54** (1934), p. 554.
-

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION.	3
HISTORIQUE.	6

Première Partie

CHAPITRE PREMIER

ETUDE EXPERIMENTALE

DES CONDITIONS DE FORMATION DES NITRURES DE FER
PAR FUSION.

9

Composition chimique du fer utilisé.	10
--	----

Méthodes de détermination des nitrures :

<i>analyse chimique.</i>	10
<i>étude micrographique.</i>	10

INFLUENCE DU PROCEDE DE FUSION SUR L'ABSORPTION DE
L'AZOTE.

I : Fusion au chalumeau oxy-acétylénique.	18
II : Fusion par la flamme oxy-ammoniacale.	20
III : Fusion à l'arc :	
a) <i>caractéristiques et nature du courant.</i>	21
b) <i>nature de l'enrobage.</i>	21
c) <i>influence du diamètre de l'enrobage.</i>	22
d) <i>influence du milieu extérieur.</i>	24

CHAPITRE II

METHODES DE DOSAGE DE L'AZOTE

DANS LES ACIERS.

27

Azote occlus.	27
Azote inclus dans l'acier.	27
Azote à l'état de nitrures.	28

I : PROCEDES D'ATTAQUE PAR VOIE HUMIDE :

1) Dissolution par voie d'attaque dans l'acide sulfurique (méthode de Kjeldahl).	29
2) Dissolution par attaque dans l'acide chlorhydrique (méthode de Wust et Duhr).	29

II : PROCEDES D'ATTAQUE PAR VOIE SECHE.

30

III : PROCEDES DE DOSAGE PAR FUSION DANS LE VIDE.

31

METHODE ADOPTÉE.....	31
Description de la méthode.....	32
Mode de titrage.....	33
Résultats de dosage de quelques échantillons.....	34

Deuxième Partie

CHAPITRE III

ETUDE PHYSIQUE DE L'ARC.....	35
Dispositif expérimental	35
I : Etude de l'arc dans l'hydrogène pur	37
II : Etude de l'arc dans l'azote pur.....	38
1) Spectre de raies du tungstène.....	40
2) Spectre d'incandescence et spectre continu dû aux atomes métalliques.....	40
3) Spectre d'arc de l'atome d'azote :	
a) <i>spectre de raies</i>	42
b) <i>spectre continu accompagnant le spectre de raies d'arc, de l'azote</i>	45
III : Etude de l'arc dans l'ammoniaque et les mélanges d'hydrogène et d'azote.....	46
IV : Etude de l'arc dans l'air.....	47

CHAPITRE IV

FUSION DU FER DANS LA « FLAMME » D'AZOTE ATOMIQUE.....	49
1° Fusion dans la flamme d'hydrogène atomique.....	49
2° Fusion dans la « flamme » d'azote atomique.....	50
Dissociation de l'hydrogène et de l'azote moléculaires.....	52

Troisième Partie

CHAPITRE V

PROPRIETES ET DISSOCIATION DES NITRURES

Propriétés des nitrures de fer.....	54
Propriétés électriques et magnétiques.....	55
Dissociation des nitrures de fer.....	55
Etude de la dissociation du nitrure Fe_4N en présence d'hydrogène.....	57

CHAPITRE VI

ETUDE DU SYSTEME FER-AZOTE.....	61
Méthodes d'analyse thermique.....	61
Etude purement micrographique.....	62

Etude spectrographique aux Rayons X.....	62
CONTRIBUTION A L'ETUDE DU DIAGRAMME FER-AZOTE.....	64
Etude dilatométrique du nitrure de fer.....	65
Résultats de l'étude dilatométrique.....	70
Etude du revenu des échantillons nitrurés.....	74
Etude thermomagnétique des nitrures de fer.....	76

CHAPITRE VII

TRAITEMENTS THERMIQUES DES NITRURES.....	79
Trempe du fer nitruré par fusion.....	80
a) trempe à partir du domaine à deux phases.....	80
b) hypertrempe ou trempe au-dessus de A3.....	81
Influence de l'azote sur le vieillissement des aciers.....	87
CONCLUSIONS GENERALES.	93
BIBLIOGRAPHIE.	95
TABLE DES MATIERES.....	99

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Chaleurs spécifiques des gaz aux températures élevées.
Application au calcul de la température des flammes.

Vu et Approuvé :

Paris, le 11 Février 1935

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Ch. MAURAIN

Vu et permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY

Les Impressions Scientifiques
6 et 7, rue de la Barre, Corbeil (S.-et-O.)
